



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
SISTEMAS ENERGÉTICOS

**ESTUDIO TEÓRICO EXPERIMENTAL DE LA FOTO-TRANSFORMACIÓN DEL
CO₂ CON MeOx NANOESTRUCTURADOS Y ENERGÍA SOLAR PARA LA
OBTENCIÓN DE UN COMPUESTO ORGÁNICO.**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M.C.ING. ORLANDO CASTRO OCAMPO

TUTORES PRINCIPALES
DR. RAÚL SUÁREZ PARRA, IER-UNAM
DR. JESÚS MUÑIZ SORIA, IER-UNAM

COMITÉ TUTOR
DR. ISAÍAS HERNÁNDEZ PÉREZ, UAM-A
DR. VICENTE GARIBAY FEBLES, IMP
DR. LEONARDO GONZÁLEZ REYES, UAM-A

Temixco, Morelos, México, Enero 2023.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Jesús Muñiz Soria

Secretario: Dr. Vicente Garibay Febles

1 er. Vocal: Dr. Raúl Suárez Parra

2 do. Vocal: Dr. Isaías Hernández Pérez

3 er. Vocal: Dr. Leonardo González Reyes

TEMIXCO, MORELOS, MÉXICO

TUTOR DE TESIS:

NOMBRE

Dr. Raúl Suárez Parra

FIRMA

Dedicatoria

A mi hija, Paula

Que es el mayor impulso y motivación que existirá en mi vida.

A mi esposa, Anayeli

Que es mi soporte cuando hay momentos de flaqueza.

A mi hermana, Paulina

Que nunca deje de superarse.

A mis padres, Orlando y Hortensia

Por su apoyo incondicional

A mis amigos y compañeros

Que son un gran apoyo en este viaje.

A mis profesores

A los que aún están y a los que se adelantaron en el camino.

Por compartirme su conocimiento.

A la maestra Y. Atala

Por su invaluable apoyo y sembrar en mí la semilla
del hambre por conocer más.

Agradecimientos

Se desea agradecer el apoyo financiero otorgado por la DGAPA (Dirección General de Asuntos del Personal Académico) bajo el Proyecto No. PAPIIT-IA102820, PAPIIT-IG100720 y PAPIIT-IN109319. Se desea de igual manera agradecer la beca de doctorado otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) con el CVU No. 784161. Un agradecimiento especial al departamento de Supercómputo de la Universidad Nacional Autónoma de México por los recursos de cómputo bajo el Proyecto No. LANCAD-UNAM-DGTIC-370 y LANCAD-UNAM-DGTIC-310, el apoyo otorgado por el Fondo Sectorial de Investigación para la Educación-CONACYT bajo el Proyecto No. A1-S-13294 y a la infraestructura computacional proporcionada por el Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía (CONACyT) bajo el proyecto No. 270810. Un agradecimiento igualmente especial al proyecto PAPIIT IN102216.

Resumen

En este estudio, la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) fue implementada para definir las propiedades fotocatalíticas de la hematita (α -Fe₂O₃) y la tenorita (CuO). Así como para realizar un modelado atomístico del mecanismo de conversión del CO₂ con H₂O₂ hacia compuestos orgánicos sobre dichas superficies. Las rutas de reacción para la foto-transformación simulada del CO₂ fueron modeladas mediante el método string. La estructura de bandas y la densidad de estados (DOS por sus siglas en inglés) revelaron un band gap de 2.36 eV y 1.97 eV para la celda primitiva hexagonal y romboédrica de la hematita respectivamente. La estructura de bandas y DOS de la tenorita mostraron un band gap directo y un indirecto con valores de 1.24 eV y 1.03 eV respectivamente. Las funciones de trabajo calculadas dieron un valor de 4.02 y 4.81 eV para la hematita (1 1 0) y la tenorita (1 1 0) respectivamente. El mecanismo de reacción obtenido por los cálculos DFT reveló la reducción de las moléculas de H₂O₂ como primer paso induciendo la formación de radicales •OH. La posterior activación del CO₂ se da mediante la adición de un radical •OH a través de uno de los enlaces Π^* de la molécula de CO₂ en lugar de la ya comúnmente reportada reducción, desvelando como paso intermedio la generación del anión bicarbonato.

Abstract

In this study, the density functional theory (DFT) was implemented to define the photocatalytic properties of hematite (α -Fe₂O₃) and tenorite (CuO). As well as to perform atomistic modeling of the mechanism of conversion of CO₂ with H₂O₂ to organic compounds on these surfaces. The reaction pathways for the simulated photo transformation of CO₂ were modeled by the string method. The band structure and density of states (DOS) revealed a band gap of 2.36 eV and 1.97 eV for the hexagonal and rhombohedral primitive cell of hematite, respectively. The band structure and DOS of tenorite showed a direct and an indirect band gap with values of 1.24 eV and 1.03 eV respectively. The calculated work functions obtained showed a value of 4.02 and 4.81 eV for hematite (1 1 0) and tenorite (1 1 0) respectively. The reaction mechanism obtained by DFT calculations revealed the reduction of H₂O₂ molecules as the first step inducing the formation of •OH radicals. The subsequent activation of CO₂ occurs by the addition of a •OH radical through one of the π^* bonds of the CO₂ molecule instead of the already commonly reported reduction, revealing as an intermediate step the generation of the bicarbonate anion.

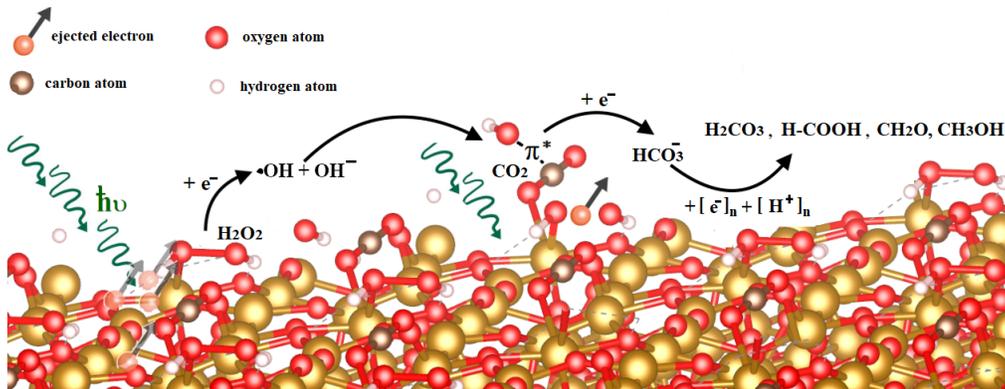


Fig. 1: Esquema de la foto-transformación del CO₂. Imagen tomada de la referencia [1]

“Los métodos de Dios, tanto en las manifestaciones de la naturaleza como en las de su providencia, no se asemejan a los nuestros; ni los modelos que forjamos corresponden en manera alguna a la inmensidad, la sublimidad y la inescrutabilidad de sus obras, más profundas aún que el pozo de Demócrito”

— Joséph Glánvill

Índice general

1. Introducción	11
2. Marco teórico	16
2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	16
2.2. Química computacional	17
2.2.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	17
2.2.2. Corrección de Hubbard	25
2.3. Métodos smearing	27
2.3.1. Marzari-Vanderbilt	27
2.3.2. Fermi-Dirac	27
2.4. Método del Tetrahedro	28
2.5. Estructura de bandas y densidad de estados	29
2.6. El espín del electrón	30
2.7. Estado antiferromagnético	30
2.8. El enlace bonding y antibonding	31
2.9. Átomos en moléculas (AIM)	36
2.10. Optimización de la geometría y la superficie de energía potencial	37
2.11. Ruta de reacción y energía de activación	39
2.12. Modelos para encontrar el camino de mínima energía (MEP) en una reacción	40
2.12.1. Método NEB	40
2.12.2. Método String	41
2.12.3. Método Climbing Image (CI)	43
2.13. Función de trabajo	44
2.14. Corrección de dipolo	45
2.15. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	46

2.16. Sonda Kelvin	46
2.17. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS)	47
2.18. Cromatografía	47
2.19. Nanopartículas de óxido de hierro	48
2.20. Fotocatálisis	49
2.20.1. La fotocatalisis y la reducción del CO_2	49
3. Desarrollo y métodos computacionales	50
3.1. Detalles computacionales	50
3.1.1. Modelo con la hematita	50
3.1.2. Cálculo de las rutas de reacción	52
3.2. Cálculos de estructura electrónica	53
3.2.1. Propiedades ópticas	56
3.3. Metodología Climbing Image para encontrar los TS's .	56
3.4. Metodología experimental	58
3.4.1. Preparación de los óxidos de hierro	58
3.4.2. Configuración del reactor	58
3.4.3. Función de trabajo experimental y los espec-	
tros de absorción de radiación en el espectro	
UV-Vis de la mezcla de óxidos de hierro	59
3.5. Modelo con la tenorita	59
4. Resultados	62
4.1. Densidad de estados y estructura de bandas de la he-	
matita	62
4.2. Espectro de absorción de la hematita	64
4.3. Función de trabajo y potencial redox de la hematita . .	66
4.4. Modelado atomístico de la reacción de activación del	
CO_2 . Primera aproximación	69
4.5. Camino de mínima energía del CO_2 hacia compuestos	
orgánicos sobre la superficie $\alpha-Fe_2O_3$ (110). Segundo	
modelo de aproximación.	71
4.6. QTAIM analysis	81
4.7. Evidencia experimental del modelado teórico	84
4.7.1. Cromatografía de líquidos	87

4.7.2.	Ruta propuesta para llegar al ácido oxálico como producto final	89
4.8.	Potencial redox de la tenorita	90
4.8.1.	Estructura de bandas y densidad de estados	90
4.8.2.	Función de trabajo y potencial redox	91
5.	Conclusiones	94
5.1.	Conclusiones	94
A.	Introducción a la mecánica cuántica	106
A.0.1.	Eigenfunciones y eigenvalores	106
A.0.2.	Operadores Hermitianos	106
A.0.3.	Postulados de la mecánica cuántica	107
A.0.4.	La ecuación de Schrödinger	107
A.0.5.	La ecuación de Schrödinger multielectrónica	109
A.0.6.	Aproximación de Born-Oppenheimer	110
B.	Química computacional	112
B.0.1.	Ecuaciones de Hartree-Fock y su método de campo autoconsistente	112

Capítulo 1

Introducción

La producción excesiva de dióxido de carbono (CO_2) como subproducto de los residuos derivados de las actividades humanas es un problema que no se puede seguir subestimando, pues ya ha provocado un importante cambio climático global cuyos efectos ya están impactando al mundo entero. Como es sabido, el CO_2 representa uno de los principales gases de efecto invernadero además de afectar la calidad del aire. Recientemente, los investigadores han preparado materiales nanoestructurados para transformar el CO_2 en combustibles y compuestos químicos de mayor valor añadido. De esta manera se han utilizado diferentes metales como catalizadores: tales como el cobre [2], el platino [3], el hierro [4], el níquel [5] y el oro [6] para llevar a cabo un proceso de reducción electroquímica. Además, también algunos materiales semiconductores como el CdSe [7], óxido de grafeno [8], [9], TiO_2 [10], nanotubos de titanato ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) [11], CeO_2 [12], [13], y mezclas con un semiconductor base (semiconductor-nanotubos/grafeno) [14], [15] se han utilizado con éxito como fotocatalizadores. Este procedimiento se logra debido al bajo costo energético, la síntesis amigable y la versatilidad cuando los materiales citados que son semiconductores, se utilizan con la radiación solar como fuente de energía para diferentes reacciones [16]. Por ejemplo: estudios recientes muestran que algunos materiales semiconductores han sido preparados para mejorar la eficiencia de los actuales métodos de foto-reducción de CO_2 [8]-[10], [12]-[15], [17]. Sin embargo, un problema importante con la fotocatalisis sobre estos materiales es la alta energía de activación requerida. Esta característica de los materiales implica reacciones secundarias que se llevan a

cabo en su lugar, y que representan una desventaja en la transformación del CO_2 . A este respecto, los fenómenos de la transformación y la dinámica de las rutas de reacción no están aún comprendidas completamente [17].

Los óxidos de hierro ($Fe_2O_3/FeO-OH$) son interesantes materiales semiconductores debido a su baja brecha de banda, estabilidad química, bajo costo y no toxicidad. La hematita ($\alpha - Fe_2O_3$), se ha utilizado como fotocatalizador para disminuir la concentración de contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales, debido a su valor de band gap intrínseco y su espectro de absorción en la luz visible [18]-[20]. Además, la actividad fotocatalítica de la estructura $\alpha - Fe_2O_3$ está influenciada por los efectos de la morfología, el tamaño, el pH, la temperatura, entre otros factores que determinan el rendimiento fotocatalítico [19]. Por ello, se han utilizado heteroestructuras dopadas con la presencia de $\alpha - Fe_2O_3$ para mejorar la actividad fotocatalítica. Jian et al. [21] utilizaron una mezcla de hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) con nitruro de carbono ($g - C_3N_4$) para mejorar la reducción de CO_2 y encontraron sitios básicos preferentes que promueven la adsorción de CO_2 . Además, el esquema Z del que se habla, crea nuevos beneficios a partir de la separación eficiente de los pares electrón/hueco, en la banda de conducción (CB por sus siglas en inglés) del semiconductor ($g - C_3N_4$). Guo et al. [22] sintetizaron una serie de compuestos prístinos e híbridos basados en $\alpha - Fe_2O_3/g-C_3N_4$ y evaluaron el rendimiento fotocatalítico para reducir el CO_2 con H_2O . Los resultados indican que el sistema híbrido mejora el rendimiento catalítico. En consecuencia, sobre estos resultados como base, es importante determinar qué plano de $\alpha - Fe_2O_3$ desempeña el papel dominante en la actividad fotocatalítica. En casos anteriores [17], [22], [23], la reducción de CO_2 se reporta principalmente en proceso de electrocatálisis. Esto se debe al alto potencial redox del $CO_2 \rightarrow CO_2^{\bullet-}$ comparado con el potencial fotocatalítico de la mayoría de los semiconductores puros, como demostraron Guo et al. con la hematita [22], concluyeron que la foto-reducción de CO_2 en la superficie pura de $\alpha - Fe_2O_3$, no procedería. En dicha electrorreducción, la reducción de $CO_2 \rightarrow CO_2^{\bullet-}$ representa el paso con la barrera energética más alta, atribuida a la alta estabilidad de la molécula de CO_2 [24]. Ade-

más, los estados de transición intermedios varían según el material semiconductor y condiciones utilizadas, siendo los más comunes en mezclas acuosas: $CO_2^{\bullet-}$, CH_3^{\bullet} , $COOH^{\bullet}$ y HCHO, que se convierten en CH_4 , CH_3-OH , $HCOOH$ y CH_3-CH_2-OH [16], respectivamente. Motivado por este comportamiento, es de interés mejorar la eficiencia de la activación del CO_2 a través de un mecanismo diferente al de la reducción, hacia su conversión a compuestos hidrocarbonados.

Por otra parte, los cálculos DFT ayudan a comprender los mecanismos de reacción a nivel atómico, implicados en el proceso de catálisis y fotocátalisis sobre superficies de óxidos de metal [25]-[27]. Así, se han dedicado varios estudios teóricos a investigar la estructura del $\alpha-Fe_2O_3$ con diferentes niveles de teoría [28]-[32], para describir adecuadamente el comportamiento electrónico, como el band gap. Sin embargo, con el método DFT+ $U+J$ con la aproximación de Dudarev [33], es posible proporcionar una predicción adecuada sobre la estructura molecular, ya que se asume un estado ferromagnético para la hematita, que responde al término J en la corrección de Hubbard [34]. Esto permite que las propiedades de la estructura electrónica del $\alpha-Fe_2O_3$ puedan describirse adecuadamente [28]. La superficie en diferentes caras, ha mostrado un excelente rendimiento teórico en la adsorción de moléculas de H_2O [35]. Bajo estas condiciones, la energía solar puede ser suficiente para dividir las moléculas del agua y generar hidrógeno [36]. En consecuencia, se abre una amplia ventana de investigación para proponer modelos teóricos en los mecanismos de reacción en los que el agua está involucrada; ya que son esenciales en el rendimiento experimental.

Debido a las interesantes propiedades físico-químicas del $\alpha-Fe_2O_3$, en este trabajo se ha considerado la superficie (110) por ser una de las fases/plano más predominantes en la mezcla utilizada para la fotocátalisis. Además, la fase hematita también fue elegida para este estudio porque se sabe que es un semiconductor adecuado para ser utilizado como fotocatalizador y que es abundante en la corteza terrestre, estable y amigable con el medio ambiente [37]-[39]. Por otro lado, $\alpha-Fe_2O_3$ presenta una brecha de banda adecuada (2,0-2,4 eV) y absorbe la luz hasta 600 nm. Esto permite incorporar al $\alpha-Fe_2O_3$ en aplicaciones fotocatalíticas [40]-[43]. Otros estudios han utilizado la

hematita como fotocatalizador para la fotodegradación de colorantes [18] y el azul de metilo [44], [45]. También, el α - Fe_2O_3 se ha utilizado como fotocatalizador para la degradación de diclofenaco [39], que representa un contaminante farmacéutico comúnmente presente en las emisiones de aguas residuales [46].

El potencial fotocatalítico de la hematita se evalúa con cálculos DFT+ U + J modelando la activación del CO_2 con un mecanismo alternativo al de la reducción actualmente reportada. Los cálculos DFT sugieren que en una reacción de fotocatálisis en la que están presentes el CO_2 y el H_2O_2 , es más probable que el electrón expulsado por el fotocatalizador sea absorbido por el H_2O_2 , ya que es más inestable que el CO_2 , lo que conduce a la reducción del H_2O_2 formando un radical $\bullet\text{OH}$ y un anión $[\text{OH}]^-$. En este sentido, un radical $\bullet\text{OH}$, tiende a estabilizarse atacando uno de los dobles enlaces de la molécula de CO_2 . En el presente trabajo, se sintetizó una mezcla de óxidos de hierro, en la que la $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (1 1 0) está presente como fase/plano predominante [18]. Las propiedades fotocatalíticas de dicha estructura fueron estudiadas teóricamente mediante cálculos DFT+ U + J , y corroboradas por pruebas experimentales (UV-Vis y función de trabajo). La comprensión de esta novedosa alternativa de la transformación del CO_2 por fotocatálisis es de alta prioridad, ya que la reducción del CO_2 como primer paso de su activación requiere de alta energía, debido al alto potencial redox del CO_2 [22]. Así, se propone una nueva ruta de reacción para convertir el CO_2 en H_2CO_3 , HCOOH , CH_2O y CH_3OH , ruta que se encuentra ausente en la literatura abierta. Además, en este trabajo también se proporciona la validación experimental de la formación de ácido fórmico (H-COOH) y metanol (CH_3OH).

Por otro lado, los óxidos de cobre también presentan propiedades interesantes, son semiconductores tipo- p y se han utilizado principalmente para celdas solares y dispositivos electrocrómicos, se han utilizado también como catalizadores para la reducción de dióxido de carbono [47].

La tenorita (CuO) específicamente, cristaliza en una estructura monoclinica y presenta un band gap que ronda entre los 1.0 - 1.9 eV

[48]-[52], debido al bajo valor de su band gap se ha utilizado esta última en aplicaciones de catálisis y fotocatalisis.

No obstante, debido al band gap tan 'angosto' que presenta y de acuerdo al potencial redox de la tenorita, resulta poco viable la ruta de transformación del CO_2 pasando por el ácido fórmico (H-COOH) y el formaldehído (CH_2O), ya que sus potenciales redox se encuentran por arriba del mínimo de la banda de conducción de la tenorita, y se entiende que no hay un potencial favorable para que la banda de conducción done un electrón a estas moléculas para reducirlas.

Por lo anterior se propone una nueva ruta de reacción para la conversión del CO_2 hacia metano mediante dos reacciones de adición de radicales $\bullet\text{OH}$, pasando por el ácido carbónico (H_2CO_3), ácido ortocarbónico (C(OH)_4), metanodiol ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$), metanol (CH_3OH) y finalmente metano (CH_4). Donde la reducción comienza hasta después de haberse formado el ácido ortocarbónico (C(OH)_4), dejando fuera al ácido fórmico (H-COOH) y al formaldehído (CH_2O) como intermediarios. Asimismo, al tener el CuO una ruta más selectiva por no favorecer la formación del ácido fórmico y el formaldehído, esta propuesta puede ser indicio de un mejor rendimiento en la producción de metano.

En este trabajo se exploran las propiedades fotocatalíticas de la hematita y de la tenorita analizando su estructura electrónica a nivel DFT. Se calcularon la estructura de bandas y densidad de estados, respuesta óptica, función de trabajo y potencial redox para el plano (1 1 0) de ambos materiales y finalmente, se modela una ruta de reacción para la transformación del CO_2 sobre una superficie de hematita (1 1 0) hasta el metanol. Mientras que la ruta de reacción sobre una superficie de tenorita (1 1 0) se propone mediante ecuaciones de reacción hacia el metano.

Con la intención de que se comprendan mejor las bases fundamentales de la teoría de DFT, así como los fundamentos que gobiernan los fenómenos de fotocatalisis, se presenta en las próximas secciones un marco teórico encaminado a esta comprensión.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer se utilizó y se sigue utilizando para simplificar el problema de la ecuación de onda multielectrónica. Esta aproximación considera a los núcleos mucho más pesados que los electrones ($m_\alpha \gg m_e$), por lo que los núcleos se mueven mucho más despacio en comparación con los electrones. De esta manera, se considera a los núcleos fijos ya que debido a la diferencia de masas, los electrones responden instantáneamente al desplazamiento del núcleo. Es así entonces que se simplifica la ecuación de onda multielectrónica ya que en lugar de resolver la ecuación para todas las partículas simultáneamente, se desprecia el término de energía cinética para los núcleos y se resuelve la ecuación de Schrödinger electrónica en un potencial eléctrico estático que se origina de los núcleos con un arreglo particular. Dicho potencial es conocido como el potencial externo.

Omitiendo el término de la energía cinética de los núcleos, la ecuación de Schrödinger queda de la forma:

$$(H_{el} + V_{NN})\Psi_{el} = \xi\Psi_{el} \quad (2.1)$$

Donde el hamiltoniano puramente electrónico toma la forma:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

Separando a la repulsión núcleo-núcleo:

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (2.3)$$

Considerando la distancia $r_{\alpha\beta}$ constante.

De esta manera, ξ en A.10 es la suma de la energía electrónica y la repulsión internuclear. Además, las variables de la ecuación de Schrödinger son las coordenadas electrónicas y V_{NN} es independiente de esas coordenadas, V_{NN} se puede considerar constante. Quedando A.10 como una ecuación puramente electrónica:

$$H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (2.4)$$

Con E_{el} como la energía puramente electrónica que se relaciona con ξ de la siguiente forma:

$$\xi = E_{el} + V_{NN} \quad (2.5)$$

2.2. Química computacional

2.2.1. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Densidad electrónica

Varios métodos ab initio comienzan con la aproximación de Hartree-Fock descrita arriba, mediante la cuál se encuentran spin-orbitales que pueden ser utilizados para construir de estado configuracionales. Sin embargo aún presentan limitaciones por la dificultad computacional para realizar cálculos confiables en sistemas de varios átomos y varios electrones.

Una alternativa al método HF es la teoría del funcional de la densidad (DFT). Esta teoría es el procedimiento computacional más dominante actualmente. La teoría del funcional de la densidad (DFT), comprueba que la energía electrónica del estado fundamental está determinada completamente por la probabilidad de densidad electrónica (ρ), lo cual fue probado por Hohenberg y Kohn[53], es decir, la energía es un funcional de la densidad electrónica, por lo que existe una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica de

un sistema y la energía. En esta teoría se consideran los siguientes argumentos:

- La integral de la densidad define el número de electrones.
- Las cimas en la densidad define la posición del núcleo.
- Las alturas de las 'cimas' definen las correspondientes cargas nucleares.

De acuerdo a la teoría presentada en las secciones anteriores, la energía potencial electrón-núcleo denominada en este trabajo a partir de este punto como $v(r)$, depende de las coordenadas (r_i) para cada electrón i y paramétricamente de las coordenadas nucleares al considerarse un sistema con núcleos fijos, por lo que $v(r_i)$ solo depende de las coordenadas electrónicas y se le conoce como potencial externo sobre el electrón i .

El teorema de Hohenberg y Kohn puede ser mejor ilustrado comparándolo con una aproximación a la función de onda. Una función de onda para N electrones contiene $4N$ variables, tres espaciales y una coordenada de spin para cada electrón. La densidad electrónica es el cuadrado de la función de onda, integrado sobre el intervalo $N - 1$ coordenadas electrónicas, y la densidad depende solamente de tres coordenadas espaciales independientemente del número de electrones.

Teorema de existencia de Hohenberg-Kohn

Una de las grandes aportaciones a la mecánica cuántica molecular fue el método de Thomas-Fermi, donde la consideración principal es que asume que la densidad electrónica determina las propiedades de la molécula y que su energía esta dada por el principio variacional. En 1964 P. Hohenberg y W. Kohn formularon una demostración formal que es conocida como el teorema de existencia de Hohenberg-Kohn [53]:

La energía en el estado basal y todas las otras propiedades electrónicas en el estado basal están únicamente determinadas por la densidad electrónica.

$$H_{el} = E_{el}[\rho_o] = T[\rho_o] + V_{ne}[\rho_o] + V_{ee}[\rho_o] \quad (2.6)$$

$$\text{Con } V_{ne}[\rho_o] = \int \rho(r)v(r)dr$$

Este teorema de existencia de Hohenberg-Kohn confirma que es posible expresar la energía de una molécula en el estado basal como un funcional de la densidad electrónica y escribirla de la forma:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad (2.7)$$

$$\text{Con } T[\rho] + V_{ee}[\rho] = E_{HK}[\rho]$$

Teorema variacional de Hohenberg-Kohn

Sabiendo lo que nos informa el teorema de existencia de Hohenberg-Kohn, que conocer la densidad electrónica en el estado basal es suficiente para determinar las propiedades de una molécula, queda el problema de encontrar dicha densidad electrónica. El único camino confiable que conocemos para construir la densidad electrónica es encontrando primero las funciones de onda resolviendo la ecuación de Schrödinger. Un camino a tomar para avanzar en la solución del problema es establecer un resultado análogo al principio variacional para las funciones de onda, lo cual se conoce como el teorema variacional de Hohenberg-Kohn [53]:

Para una función prueba de la densidad $\rho'(r)$, la energía $E_o[\rho']$ no puede ser menor que la energía verdadera en el estado basal de la molécula.

La conclusión anterior se manifiesta entonces de la siguiente forma:

$$\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = T[\rho'] + V_{ee}[\rho'] + \int \rho'(r)v(r)dr = E[\rho'] \quad (2.8)$$

De donde se sigue que, como $\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \geq E_o$, entonces $E[\rho'] \geq E_o$

Aquí se tiene en cuenta que la variación de la densidad electrónica (como en el método de Thomas-Fermi de un gas uniforme de electrones), debe estar sujeta a la siguiente restricción:

$$\int \rho(r)dr - N_e = 0 \quad (2.9)$$

Con N_e siendo el número total de electrones en la distribución electrónica supuesta. La ecuación anterior nos indica que el número total de electrones ante la variación de la densidad ρ , es constante. Así, el teorema variacional implica que la variación de la densidad electrónica sujeta a la ecuación (2.8) corresponde a un extremo:

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \int \rho(r)dr \right\} = 0 \quad (2.10)$$

Siendo μ un multiplicador de Lagrange, de esta manera la densidad electrónica en el estado basal debe satisfacer $\mu = \delta E[\rho]/\delta \rho(r)$, o:

$$\mu = v(r) + \frac{\delta E_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.11)$$

Esta, es la ecuación fundamental de la DFT.

Ecuaciones de Kohn-Sham

El siguiente avance en la teoría de DFT vino con el modelado de un conjunto de funciones de un electrón de donde se pudiera obtener la densidad electrónica ρ . Un método práctico para formar este conjunto de ecuaciones con el objetivo de obtener al densidad ρ y a partir de ella la energía E_o , lo propusieron W. Kohn y L.J. Sham al considerar un sistema hipotético de referencia ficticio [54], denominado sistema no interactuante de N_e -electrones, los cuales experimentan el mismo potencial externo $v_s(r)$, seleccionado para que la densidad electrónica del sistema de referencia $\rho_s(r)$ sea idéntica a la densidad electrónica real $\rho(r)$. Así, el sistema de partículas no interactuantes tiene un hamiltoniano de la forma:

$$h_s = \sum_{i=1}^{N_e} h_i^{KS} ; \quad h_i^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad (2.12)$$

En donde los orbitales de un electrón de Kohn-Sham ψ_m^{KS} son eigenfunciones de los hamiltonianos de un solo electrón de Kohn-Sham h_i^{KS} :

$$h_i^{KS} \psi_m^{KS}(i) = \epsilon_m^{KS} \psi_m^{KS}(i) \quad (2.13)$$

El determinante de Slater representando el estado basal de la función de onda del sistema de referencia es:

$$\Psi_s = \|\phi_a^{KS}(1) \phi_b^{KS}(2) \dots \phi_z^{KS}(N_e)\| \quad (2.14)$$

Donde ϕ^{KS} son los spin-orbitales de Kohn-Sham, cada uno de los cuales es un producto de un orbital espacial ψ_m^{KS} y un estado de spin (α o β ; aquí se consideran de momento solamente sistemas de capa cerrada).

Así, la energía funcional total para el sistema actual (ecuación 2.7) puede ser expresada en términos de los funcionales del sistema de referencia junto a un término de corrección.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr =$$

$$T_s[\rho_s] + J_s[\rho_s] + \int \rho(r)v(r)dr + \{T[\rho] + V_{ee}[\rho] - (T_s[\rho] + J_s[\rho_s])\}$$

Además, el sistema de referencia ha sido fijado para que tenga la misma densidad electrónica que el sistema real, por lo que podemos escribir:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + E_{xc}[\rho]$$

Donde la llamada energía de intercambio y correlación es :

$$E_{xc}[\rho] = \{T[\rho] + V_{ee}[\rho] - (T_s[\rho] + J[\rho])\}$$

En este punto se puede reescribir la ecuación 2.11 como:

$$\mu = v_{eff}(r) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.15)$$

con

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

Sabiendo que la derivada funcional de $J[\rho]$ esta dada por:

$$\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} = j_0 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'$$

Y que la energía de intercambio y correlación define al llamado potencial de intercambio-correlación $v_{xc}(r)$:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.16)$$

Obsérvese que este potencial no es más un funcional, sino una función ordinaria de la posición. El potencial efectivo se expresa ahora:

$$v_{eff}(r) = v(r) + j_0 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (2.17)$$

Finalmente, la ecuación 2.15 es la misma que la ecuación que se hubiera derivado partiendo de la base de que los electrones son libres, como en el sistema de referencia, pero moviéndose en un potencial externo v_{eff} . Por otro lado, la forma apropiada de la densidad electrónica que satisface 2.15 es precisamente la obtenida resolviendo la ecuación 2.13 con $v_s(r)$ de la ecuación 2.12 reemplazado por $v_{eff}(r)$. En resumen, para encontrar la densidad electrónica que minimiza la energía funcional, se tiene que resolver la ecuación de Kohn-Sham:

$$\left\{ h_1 + j_0 \int \frac{\rho_{r_2}}{|r_1 - r_2|} dr_2 + v_{xc}(r_1) \right\} \psi_m^{KS}(r_1) = \epsilon_m^{KS} \psi_m^{KS}(r_1) \quad (2.18)$$

donde h_1 es el hamiltoniano de un electrón

$$h_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + v(r_1)$$

Energía de intercambio y correlación electrónica

Como se puede apreciar analizando el desarrollo de las ecuaciones de la sección anterior, el problema se reduce a encontrar el funcional $E_{xc}[\rho]$ y así, la función $v_{xc}(r)$, pues es el único término desconocido para completar el potencial efectivo $v_{eff}(r)$ (2.17). Existen varios esquemas que se han desarrollado para obtener una aproximación del funcional para la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$. Este funcional frecuentemente se expresa como una sumatoria de dos funcionales, el funcional de intercambio y el funcional de correlación:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

Aproximación local de la densidad

La aproximación local de la densidad LDA (por sus siglas en inglés), es la aproximación más básica, en la que se tiene una variación muy pequeña de la densidad ρ respecto a la posición, y la energía $E_{xc}[\rho]$ está dada por la expresión:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (2.19)$$

Y al considerar la derivada funcional de $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ se tiene:

$$v_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.20)$$

Donde ε_{xc} se puede separar como la suma de una contribución de la parte de intercambio y otra de correlación:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.21)$$

Al calcular ambas energías por los métodos ya desarrollados y cuyos resultados ya han sido parametrizados, es fácil encontrar E_{xc} y a partir de ahí, obtener $v_{xc}^{LDA}(r)$ mediante la ecuación 2.20.

Aproximación de gradiente generalizado

Existen aproximaciones para el funcional de intercambio y correlación más elaboradas, conocidas como aproximaciones de gradiente generalizado, en las que mejoran la aproximación del funcional y se considera que no sólo debería depender de la densidad electrónica en un punto sino también en el gradiente que existe ahí. Estas aproximaciones son semilocales ya que consideran por cada punto los gradientes de su densidad como muestra la ecuación 2.22. Un funcional que aproxima mediante éste método es por ejemplo el funcional que reporta Perdew, Burke y Ernzerhof [55], [56]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla(\rho)) dr \quad (2.22)$$

Metodología del cálculo SCF en DFT

El cálculo se comienza con una densidad inicial, que generalmente se obtiene mediante la superposición de las densidades calculadas de los átomos individuales del sistema en estudio. A partir de esta densidad inicial se realiza una primera aproximación de $v_{xc}(r)$ (con la aproximación de la teoría que se haya elegido), la cual se utiliza para las ecuaciones de Kohn-Sham (ecuación 2.18) y de esta manera obtener los orbitales ψ_m^{KS} del mismo modo que en el método de Hartree-Fock con la ecuación secular :

$$\sum_{o=1}^{N_o} C_{om} [h_{o'o}^{KS} - \epsilon_m^{KS} S_{o'o}] = 0 \quad (2.23)$$

Una vez obtenidos los orbitales ψ_m^{KS} , son utilizados para encontrar una nueva densidad electrónica para iniciar el ciclo nuevamente (Diagrama 2.1). El ciclo continuará iterando hasta que no exista diferencia entre la densidad y los orbitales ψ_m^{KS} , una vez que converge, ya es posible calcular la energía pues es conocida ρ y el funcional aproximado E_{xc} .

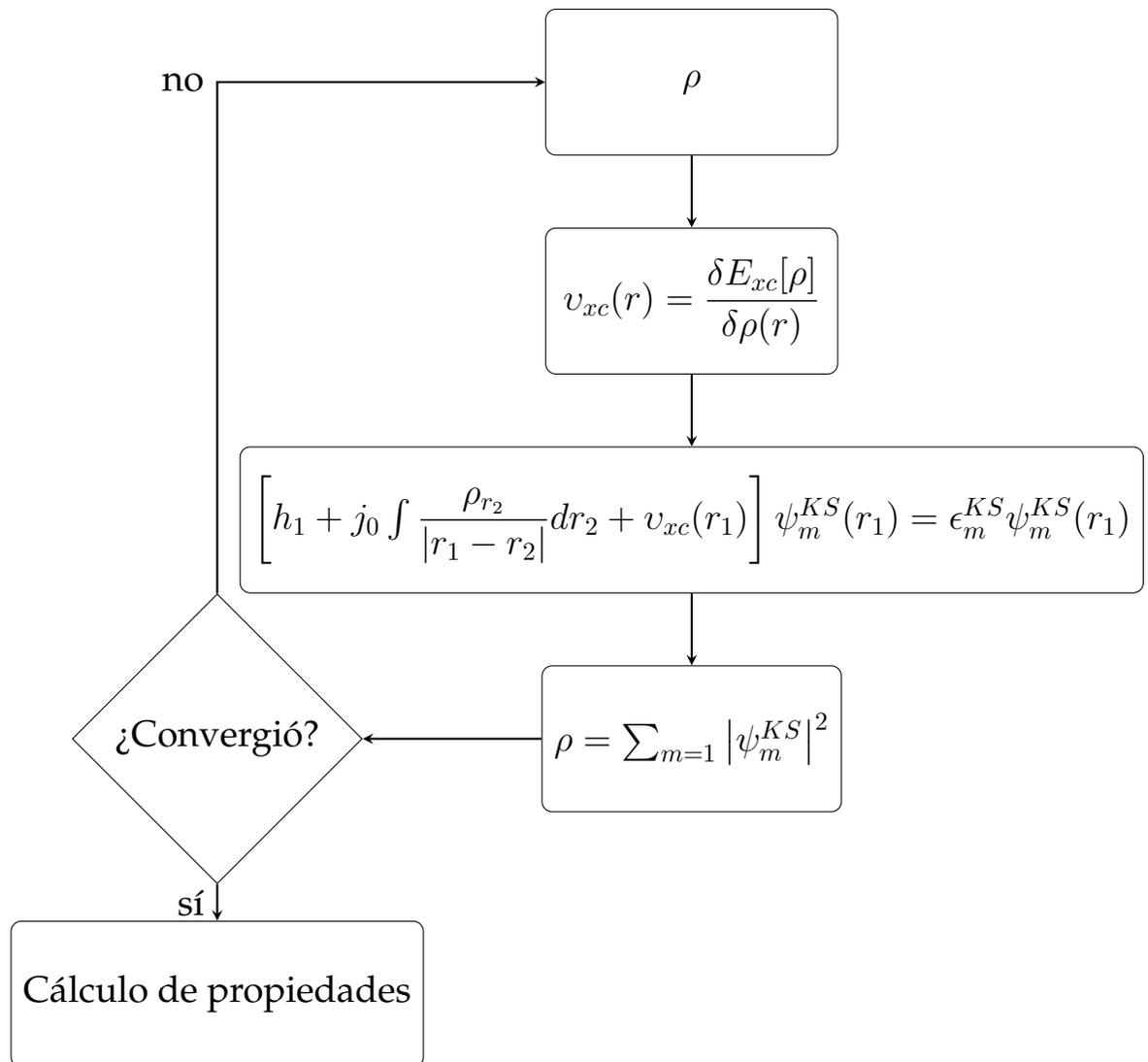


Diagrama 2.1 Diagrama del método SCF para funcionales de la densidad

2.2.2. Corrección de Hubbard

La corrección de Hubbard se refiere a un término de adición a un cálculo DFT, a dicha corrección a menudo se le conoce como un funcional DFT+U y como se implementa en el software Quantum-Espresso[57] corresponde a un término adicional de la forma:

$$E_u = \frac{U}{2} \sum_{I,\sigma} Tr [\eta^{I\sigma} (1 - \eta^{I\sigma})] \quad (2.24)$$

El uso del funcional (2.24) se desarrolla en sistemas que consisten de metales de transición con electrones localizados (en orbitales d o f), que son sistemas con correlación electrónica fuerte.

Así, lo que nos interesa encontrar es el valor de U para el sistema. En la aproximación lineal de respuesta U [57], la función respuesta que se calcula es:

$$\chi = \frac{\partial \eta}{\partial \alpha}$$

Con una matriz de funciones respuesta en el caso de multiples sitios y de un único valor para sistemas de sitio único. Para obtener U , se invierte la función lineal de respuesta autoconsistente y se resta la respuesta no autoconsistente (2.25)[57]:

$$U = \chi_0^{-1} - \chi^{-1} \quad (2.25)$$

Para determinar la respuesta lineal U se procede de la siguiente forma:

1. Se obtiene la energía en un 'single point' en $\alpha = 0$ y se guarda la densidad.
2. Se comienza del valor del punto anterior, para obtener una nueva energía también en un single point de varios valores distintos de cero para α .
3. Se colectan las ocupaciones resultantes de la primera iteración del paso 2 para la respuesta 'no interactuante' y la última iteración del paso 2 para la respuesta auto-consistente.
4. Se determinan ambas funciones respuesta mediante una regresión lineal a partir de los datos del paso 3, se invierten las pendientes y se procede a calcular U mediante la Ec. 2.25.

2.3. Métodos smearing

Los smearing son funciones de ocupación que sustituyen a la llamada función de paso de Dirac $\Theta(\epsilon_{nk} - \mu)$ por considerarse más 'suaves'. Estas funciones o 'métodos smearing' son utilizados en sistemas metálicos para evaluar la energía de la estructura de banda definida por la Ec. 2.26 para cada nivel de energía discretizado. El estudio de los métodos smearing es bastante profundo, y está fuera del alcance de este reporte, sin embargo, debido a que en este trabajo se han considerado dos tipos de smearing, el de Marzari-Vanderbilt [58] y la de Fermi-Dirac [59], se muestra la forma de ambos para tener una idea de la aproximación que hacen estos.

$$\sum_n \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{\Omega_{BZ}} \epsilon_{nk} \Theta(\epsilon_{nk} - \mu) d^3k \quad (2.26)$$

2.3.1. Marzari-Vanderbilt

Esta función fue propuesta por Nicola Marzari y David Vanderbilt para estudiar los efectos de la temperatura en la contracción térmica de la superficie de AL (110) [58].

$$\delta(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} e^{-[x - (1/2^{1/2})]^2} (2 - 2^{1/2}x) \quad (2.27)$$

$$x = \frac{\mu - \epsilon}{\sigma} \quad (2.28)$$

2.3.2. Fermi-Dirac

K. Wildberger y P. Lang presentaron un método de smearing introduciendo la distribución de Fermi-Dirac en cálculos para una superficie de Ag(001) y para átomos magnéticos 4d adsorbidos sobre esta superficie [59].

$$f_T(z) = \frac{1}{e^{(z-\mu)/kT} + 1} \quad (2.29)$$

2.4. Método del Tetrahedro

Otro método para aproximar la energía de la estructura de banda para los niveles de energía es el método del tetrahedro. Este método es el que se recomienda utilizar para cálculos de densidad de estados.

El método del Tetrahedro se basa en la simetría traslacional de los sólidos, que junto a los cálculos de estructura de bandas aprovecha esta simetría para diagonalizar el Hamiltoniano por bloques. Por lo que consecuentemente todos los valores esperados de una partícula se expresan como una integral de los elementos de la matriz sobre las regiones ocupadas de zona de Brillouin [60]. Para desarrollar la integración en la zona de Brillouin el método del Tetrahedro divide dicha zona recíproca en tetrahedros (Fig. 2.1), en el que los elementos de la matriz y las energías de la banda se linealizan en K vectores [60].

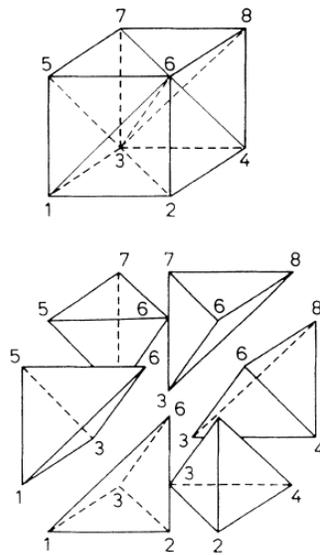


Fig. 2.1: Descomposición de una sub-celda en seis tetrahedros. Imagen obtenida de la ref [60]

2.5. Estructura de bandas y densidad de estados

Como se mencionó anteriormente, los cálculos de estructura de bandas se apoyan de la simetría de un sólido cristalino. En dicha consideración, y recordando el hecho de que estamos con la teoría de que los orbitales moleculares se pueden expresar como una combinación lineal de orbitales atómicos y, que los orbitales moleculares a su vez son una expansión de funciones base, para un cristal periódico se puede expresar entonces como orbital local $\Phi_m(k, r)$, la siguiente expansión de ondas de Bloch (de acuerdo al teorema de Bloch donde la función de onda tiene un potencial periódico).

$$\Phi_m(k, r) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_n e^{mk \cdot r_n} \phi_m(r - r_n) \quad (2.30)$$

Ahora, utilizando la ecuación anterior como base, obtenemos la función de onda:

$$\psi_k(r) = \sum_m c_m(k) \Phi_m(k, r) \quad (2.31)$$

Teniendo la expresión anterior, se procede a resolver la ecuación de Schrödinger aplicando alguna de las teorías computacionales mencionadas anteriormente.

$$H|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle \quad (2.32)$$

Siendo E_k la estructura de bandas.

Ahora bien, la densidad de estados se calcula como la sumatoria de los estados existentes para un electrón en un volumen (el de la celda unitaria) en un intervalo de energía ε y $\varepsilon + d\varepsilon$:

$$g(\varepsilon) = \sum_n g_n(\varepsilon), \quad \forall \quad g_n(\varepsilon) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(k)) \quad (2.33)$$

Con $g_n(\varepsilon)$ como la densidad de estados de la n -ésima banda en un rango de energías ε y $\varepsilon + d\varepsilon$.

2.6. El espín del electrón

El electrón es considerado una partícula elemental y por tanto posee espín. El electrón presenta un giro sobre sí mismo análogamente como lo hace la tierra en su movimiento de rotación. Este giro del electrón sobre sí mismo genera un campo magnético y éste campo magnético es conocido como spin, por lo que el spin es el momento magnético intrínseco del electrón.

Como sabemos, el spin de un electrón puede tomar solamente dos valores, $-1/2$ y $+1/2$. De lo anterior se deriva su modelado en la teoría DFT como una función $\sigma(s_i)$ que es la función spin (α o β):

$$\alpha(+\frac{1}{2}) = 1, \quad \beta(+\frac{1}{2}) = 0$$

$$\alpha(-\frac{1}{2}) = 0, \quad \beta(-\frac{1}{2}) = 1$$

Por lo que en el cálculo se considerará dos densidades, la densidad de electrones con spin $+\frac{1}{2}$ ($[\rho^\alpha]$) y la densidad de electrones con spin $-\frac{1}{2}$ ($[\rho^\beta]$). Por lo que habrá dos conjuntos de ecuaciones de Kohn-Sham, uno para α y otro para β .

2.7. Estado antiferromagnético

Un estado antiferromagnético se presenta cuando los spines de unos electrones apuntan en dirección opuesta a otros obedeciendo a un patrón periódico. En otras palabras, los materiales antiferromagnéticos tienen un estado en el cuál los momentos magnéticos de los átomos adyacentes son opuestos (ver Fig. 2.2).

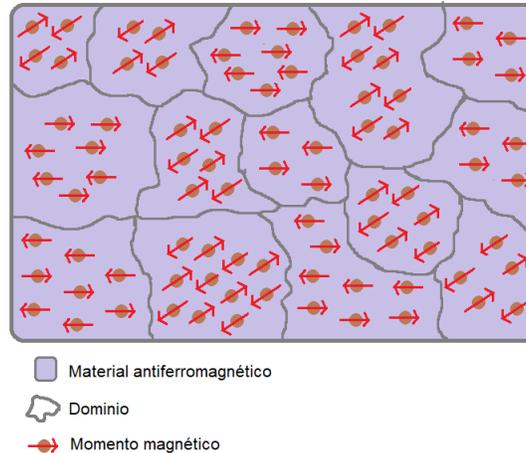


Fig. 2.2: Representación gráfica de un material con un estado antiferromagnético. Se puede apreciar que la malla de un cristal puede estar dividida por dominios en donde los momentos magnéticos de los átomos adyacentes son opuestos.

2.8. El enlace bonding y antibonding

De la teoría de orbitales moleculares se puede extraer amplia información y un estudio riguroso al respecto está fuera de los objetivos de este trabajo, sin embargo, resumiremos algunos puntos.

Los orbitales moleculares se pueden aproximar como una combinación lineal de los orbitales atómicos de dos átomos enlazados, para los que se definen dos tipos de orbitales moleculares, los orbitales moleculares tipo σ y los orbitales moleculares tipo π . Los primeros tienen lugar cuando dos orbitales atómicos se traslapan en la dirección del enlace, mientras que los segundos se forman cuando dos orbitales atómicos cuyos armónicos esféricos tienen forma de 'lóbulos' se disponen en forma paralela traslapándose ambos lóbulos.

Es necesario mencionar que un orbital molecular tipo sigma puede ser formado también por orbitales atómicos p , si estos se traslapan en la dirección del enlace. Un ejemplo de un orbital molecular tipo σ formado por un orbital tipo p y otro s se muestra en la figura 2.3.A). En la figura 2.3.B) se muestra un ejemplo de un orbital molecular tipo π .

Ahora bien, cada orbital molecular corresponde a un enlace, así un orbital molecular tipo π representa un enlace π y cada orbital molecular tiene dos posibles 'estados', un estado enlazante y otro antien-

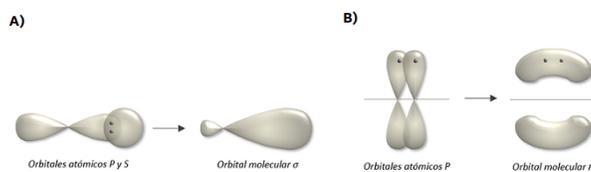


Fig. 2.3: Ejemplo de A). Un orbital molecular tipo σ formado por un orbital atómico p orientado en dirección al enlace con otro orbital atómico s . B) Orbital molecular tipo π formado por dos orbitales atómicos p . Imágenes obtenidas del sitio <https://www.quimicas.net/2015/08/los-orbitales-moleculares.html>

lazante. El estado enlazante es el resultado de sumar las funciones de onda de los orbitales atómicos y corresponde al llamado enlace 'bonding' y el estado antienlazante es el resultado de restar las funciones de onda de los orbitales atómicos y corresponde al enlace 'antibonding'. Un ejemplo gráfico de un diagrama de energía de los orbitales moleculares de la molécula N_2 se muestra en la Fig. 2.4.

Teniendo la noción de la conformación de los enlaces como un orbital molecular se puede ahora introducir un poco de la teoría del por qué se pueden presentar en dos estados, que corresponden a las dos posibles soluciones de la ecuación de Schrödinger. Esta pequeña introducción a la teoría, ayudará a entender los fundamentos de los cálculos computacionales que se presentarán más adelante.

Se había mencionado que los orbitales moleculares se podían ver como una combinación de los orbitales atómicos de dos átomos enlazados. Teniendo en cuenta lo anterior podemos aproximar entonces el orbital molecular como una combinación lineal de los orbitales atómicos mediante el siguiente procedimiento.

Considerando una molécula diatómica con átomos iguales (enlace homopolar), por simplicidad del cálculo como ejemplo para obtener una solución analítica, se ignoran las interacciones electrón-electrón como la interacción de correlación (que da la naturaleza antisimétrica de la función de onda). Así, recordando la ecuación de Schrödinger tenemos:

$$H\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2.34)$$

Aproximando la función del orbital molecular $\Psi(r)$ como una combinación lineal de orbitales atómicos, tenemos :

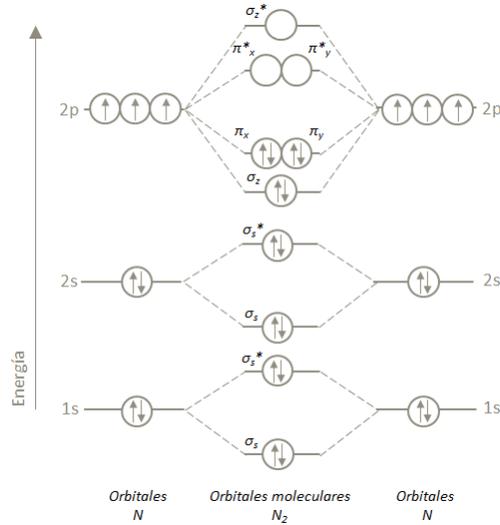


Fig. 2.4: Ejemplo de un diagrama de energía de los orbitales moleculares para la molécula N_2 . Imagen obtenida del sitio <https://www.quimicas.net/2015/08/los-orbitales-moleculares.html>

$$\Psi(r) = a_L \phi(r)_L + a_R \phi(r)_R \quad (2.35)$$

Donde $\phi(r)_L$ es la función de onda del átomo izquierdo y $\phi(r)_R$ la función de onda del átomo derecho. Con a_L y a_R desconocidas, por lo que necesitamos encontrarlas resolviendo (2.34) con la aproximación de que la función de onda debe ser una combinación lineal de orbitales atómicos (2.35). Sustituyendo (2.35) en (2.34) tenemos:

$$H [a_L \phi(r)_L + a_R \phi(r)_R] = E [a_L \phi(r)_L + a_R \phi(r)_R] \quad (2.36)$$

Donde (2.36) es un problema de eigenvalores. Ahora multiplicando (2.36) por el estado $\phi^*(r)_L$ e integrando sobre todo el espacio se obtiene:

$$a_L \int \phi_L^* H \phi_L d^3r + a_R \int \phi_L^* H \phi_R d^3r = E \left[a_L \int \phi_L^2 d^3r + a_R \int \phi_L^* \phi_R d^3r \right] \quad (2.37)$$

De (2.37) definiremos $\int \phi_L^* H \phi_L d^3r$ como H_{LL} , a $\int \phi_L^* H \phi_R d^3r$ como H_{LR} y a $\int \phi_L^* \phi_R d^3r$ como S_{LR} , que son el valor esperado del hamiltoniano para el orbital del átomo izquierdo, el valor esperado del

hamiltoniano para los orbitales o estados del átomo izquierdo y derecho (en ese orden) y el traslape o superposición de los orbitales de los átomos izquierdo y derecho (también en ese orden) respectivamente.

Si multiplicamos ahora el estado $\phi^*(r)_R$ por (2.36) e integramos sobre todo el espacio tendremos:

$$a_L \int \phi_R^* H \phi_L d^3r + a_R \int \phi_R^* H \phi_R d^3r = E \left[a_L \int \phi_R^* \phi_L d^3r + a_R \int \phi_R^2 d^3r \right] \quad (2.38)$$

De (2.38) definiremos $\int \phi_R^* H \phi_L d^3r$ como H_{RL} , a $\int \phi_R^* H \phi_R d^3r$ como H_{RR} y a $\int \phi_R^* \phi_L d^3r$ como S_{RL} , que son el valor esperado del hamiltoniano para el orbital del átomo derecho, el valor esperado del hamiltoniano para los orbitales o estados del átomo derecho e izquierdo (en ese orden) y el traslape o superposición de los orbitales de los átomos derecho e izquierdo (también en ese orden) respectivamente.

Aplicando las redefiniciones, quedan el conjunto de ecuaciones (2.39) y (2.40) :

$$a_L H_{LL} + a_R H_{LR} = E [a_L \cdot 1 + a_R S_{LR}] \quad (2.39)$$

$$a_L H_{RL} + a_R H_{RR} = E [a_L S_{RL} + a_R \cdot 1] \quad (2.40)$$

Ahora basándose en los criterios que se establecieron, por simetría y al considerarse átomos iguales tenemos:

$$H_{LL} = H_{RR} = h_o$$

$$H_{LR} = H_{RL} = -V_2$$

$$S_{LR} = S_{RL} \approx 0$$

Donde los términos de superposición de estados S_{LR} y S_{RL} por simplicidad del cálculo para hallar una solución analítica se consideran muy pequeños, y podemos ignorarlos. Los valores esperados de los hamiltonianos para cada orbital atómico será un valor conocido

que se nombrará como h_o y los valores esperados de los hamiltonianos de la combinación de los dos estados (ambos orbitales atómicos) será otro valor conocido que se nombrará $-V_2$.

De esta manera el sistema de ecuaciones queda en forma matricial de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} h_o & -V_2 \\ -V_2 & h_o \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_L \\ a_R \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a_L \\ a_R \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

La ecuación matricial (2.41) es un problema de eigenvalores y puede ser expresada y arreglada de la siguiente manera:

$$(\mathbf{h} - \mathbf{I}E)\mathbf{a} = 0$$

Donde \mathbf{h} es la matriz de hamiltonianos, \mathbf{I} es la matriz identidad, E y \mathbf{a} son los eigenvalores y eigenvectores por determinar respectivamente.

La solución no trivial del problema anterior es para $\mathbf{a} \neq 0$, por lo que el determinante de la expresión $(\mathbf{h} - \mathbf{I}E)$ debe ser cero. Al resolver la ecuación secular es fácil comprobar que la solución del problema queda con los eigenvalores y sus respectivos eigenvectores de la siguiente manera:

$$a_1 = \begin{pmatrix} a_L \\ -a_L \end{pmatrix}; E_1 = h_o + V_2 \quad y \quad a_2 = \begin{pmatrix} a_L \\ a_L \end{pmatrix}; E_2 = h_o - V_2$$

Del resultado expuesto se pueden apreciar dos posibles soluciones, una para una energía (eigenvalor) E_1 igual a $h_o + V_2$ con su respectivo eigenvector a_1 y otra solución para una energía E_2 igual a $h_o - V_2$ con su respectivo eigenvector a_2 . Con esto se puede ver que el orbital molecular tendrá dos posibles formas o estados, uno con una energía igual a E_2 en el que las funciones de onda de los orbitales atómicos se sumaran y otro con una energía igual a E_1 en el que sus funciones de onda se restarán.

Con base en lo anterior se concluye que el orbital molecular tipo bonding será el de menor energía, que corresponde a E_2 en el que las funciones de onda de los orbitales atómicos se suman. Mientras que el orbital molecular antibonding corresponde a E_1 que es el de mayor

energía, en el que las funciones de onda de los orbitales atómicos se restan. Un ejemplo de un gráfico de estas energías se muestra en la Fig 2.5.

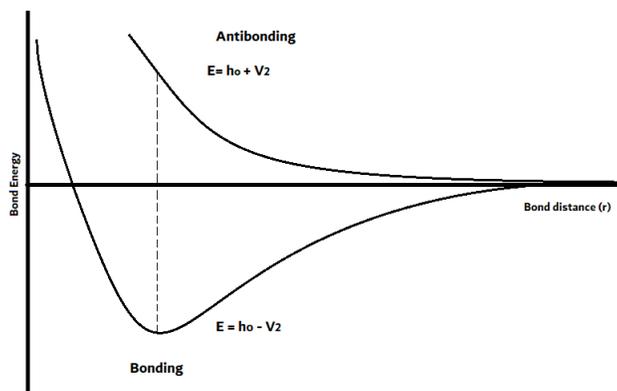


Fig. 2.5: Ejemplificación del gráfico de las energías de los estados bonding y antibonding de un orbital molecular

2.9. Átomos en moléculas (AIM)

Átomos en moléculas (AIM por sus siglas en inglés) es una teoría que se basa en el análisis topológico como método para obtener información significativa para la química, a partir de la densidad electrónica (ρ). Como ya se mostró, ρ es un observable en la mecánica cuántica, pues puede ser obtenido experimentalmente.

En la sección 2.2.1 se dió a conocer que la densidad electrónica (del estado basal) es la propiedad fundamental para caracterizar un sistema, pues su energía queda definida de forma única. De lo anterior se puede, en principio, deducir varias propiedades moleculares del sistema.

De este análisis estamos interesados en encontrar los puntos críticos de enlace o BCP's (por sus siglas en inglés). Dichos puntos críticos se evalúan con el Laplaciano de la densidad (∇_{ρ}^2 principalmente. Si $\nabla_{\rho}^2 < 0$, el BCP corresponde a un enlace covalente. Si $\nabla_{\rho}^2 > 0$, el BCP corresponde a una interacción de tipo iónica.

2.10. Optimización de la geometría y la superficie de energía potencial

Tomando en cuenta la teoría de la aproximación de Born-Oppenheimer de la sección 2.1, de donde se conforma la función de onda electrónica con eigenvalores E_{el} , una vez resuelta puede conformarse ahora la función de onda para los núcleos:

$$T_N\psi_N + \xi\psi_N = E\psi_N \quad (2.42)$$

Con $\xi = E_{el} + V_{NN}$, siendo V_{NN} como se vio en la sección mencionada, la energía de repulsión entre núcleos. En este orden, ξ representa ahora la energía potencial de la función de onda nuclear. Y es la que nos da las curvas de energía potencial (para una dimensión, que es la distancia r) o las superficies de energía potencial PES (por sus siglas en inglés) cuando se consideran dos o los tres grados de libertad (los dos ángulos y la distancia r) como en la Fig. 2.6. Así, para encontrar el potencial mínimo (más específicamente, cualquier punto estacionario) se necesita localizar los valores donde la primera derivada de la energía potencial (ξ) respecto de las variables consideradas (grados de libertad del sistema) es cero. En la geometría de un punto estacionario, cada una de las fuerzas f_1 ejercidas sobre el núcleo por los electrones y otros núcleos debe ser cero:

$$f_1 = -\frac{\partial \xi}{\partial q_1} = 0 \quad (2.43)$$

De las bases anteriores, con la aproximación de Born-Oppenheimer es posible obtener una superficie de energía potencial obteniendo la energía electrónica para cada conjunto de arreglos nucleares y posteriormente encontrar ξ (energía potencial). Se toma entonces el gradiente de la energía potencial, por lo que los puntos donde el gradiente del potencial es igual a cero son puntos críticos. Pero un gradiente igual a cero nos caracteriza los puntos estacionarios, no nos dice si se tratan de mínimos, máximos o puntos silla. Para distinguir la clase de punto estacionario es necesario considerar la segunda de-

derivada de la energía potencial respecto a las coordenadas nucleares. Para identificar los puntos críticos se obtiene la matriz de segundas derivadas de la energía potencial, conocida como Hessiano (2.44) y el número de valores propios negativos en el hessiano o el número de frecuencias imaginarias en un punto estacionario se denomina índice del punto crítico.

$$Hess = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial xy} & \frac{\partial^2 V}{\partial xz} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial yx} & \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial yz} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial zx} & \frac{\partial^2 V}{\partial zy} & \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

Un índice de cero es un mínimo y un índice de uno (una segunda derivada negativa en la diagonal o una frecuencia imaginaria) es un punto silla o estado de transición.

En la figura 2.6 se muestra un ejemplo meramente ilustrativo de una gráfica que representa una superficie de energía potencial o PES (por sus siglas en inglés) de la función de dos variables $f(\theta, \phi) = \text{Sen}(\theta) + \phi \text{Cos}(\phi)$, ya que visualmente no podemos representar la PES en función de los tres grados de libertad del sistema (los dos ángulos θ, ϕ y el vector r).

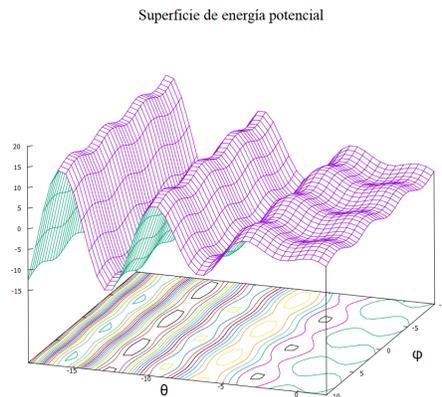


Fig. 2.6: Ilustración de una PES en función de dos variables. En el plano inferior se observa lo que se conoce como curvas de nivel.

2.11. Ruta de reacción y energía de activación

Como su nombre lo indica, la ruta de reacción es el camino que sigue una reacción en la transformación de un reactivo a un producto. Esta ruta puede representarse en la superficie de energía potencial o PES por sus siglas en inglés (Surface Energy Potential), la cuál indica la energía potencial de una molécula en función de sus posiciones atómicas.

En este sentido, la ruta de reacción estará regida por esta superficie de energía potencial, donde la barrera energética estará marcada por un estado de transición, que será un punto crítico en la PES, específicamente, un punto silla. Dicha barrera energética es la energía mínima necesaria para que la reacción pueda llevarse a cabo, y es conocida como la energía de barrera de la reacción (ver Fig.2.7)

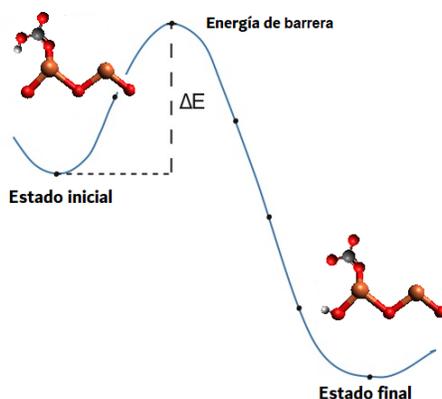


Fig. 2.7: Ejemplo gráfico de una curva de energía potencial. Que es análoga a una superficie de energía potencial de un solo grado de libertad (por ejemplo el vector 'r' representando la distancia) donde ΔE es la energía de barrera perteneciente a un estado de transición.

La diferencia de energías entre el estado inicial (reactivo) y el estado final (producto), puede relacionarse análogamente a la diferencia en la energía libre de Gibbs entre el estado inicial (reactivo) y el estado final (producto). La energía libre de Gibbs es un potencial termodinámico y nos da una medida de la energía que puede realizar un trabajo en el sistema y una definición sencilla se puede tomar como:

$$\Delta G = G_{final} - G_{inicial}$$

Si $\Delta G < 0$ nos indica que la reacción será espontánea en el sentido directo, es decir, no se necesitará la adición de energía, sino al contrario, la reacción expulsará energía (reacción exergónica).

2.12. Modelos para encontrar el camino de mínima energía (MEP) en una reacción

2.12.1. Método NEB

La Nudged Elastic Band (NEB) [61], [62] es un método para encontrar la ruta de mínima energía de una reacción entre un par de estados estables. Dichos pares de estados consisten en un estado inicial A (un reactivo) y un estado final B (un producto), los cuales son mínimos locales en la superficie de energía potencial (PES por sus siglas en inglés). El camino de mínima energía (MEP por sus siglas en inglés) nos dice que cada punto en este camino, es un mínimo en todas las direcciones perpendiculares al camino o ruta. Además, esta ruta tiene la propiedad que pasa por al menos un punto silla, que es un estado de transición.

Se puede ver al NEB como un método en el cuál un conjunto de imágenes secuenciales (configuraciones geométricas del sistema) y sus correspondientes estados, son usados para describir la ruta de reacción [63]. Las configuraciones están conectadas mediante fuerzas de tipo resorte para conformar espaciados iguales a lo largo de la ruta de reacción (Fig.2.8).

La fuerza de la NEB en la imagen i contiene dos componentes independientes:

$$F_i^{NEB} = F_i^\perp + F_i^{S\parallel} \quad (2.45)$$

Donde F_i^\perp es la componente de la fuerza debida al potencial perpendicular a la banda en dirección al vector tangente τ_i :

$$F_i^\perp = -\nabla V(R_i) + (\nabla V(R_i) \cdot \tau_i) \tau_i \quad (2.46)$$

Y $F_i^{S\parallel}$ es la fuerza del resorte, paralela a la banda de la ruta.

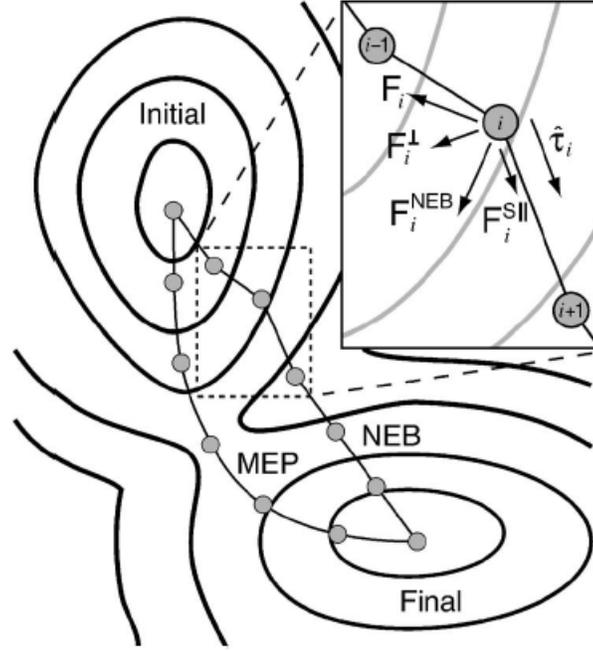


Fig. 2.8: Las fuerzas de la nudged elastic band F^{NEB} tiene dos componentes, la fuerza del resorte $F_i^{S||}$ a lo largo de la tangente τ_i y la fuerza perpendicular F_i^\perp . Imagen obtenida de la referencia [63].

$$F_i^{S||} = K (|R_{i+1} - R_i| - |R_i - R_{i-1}|) \tau_i \quad (2.47)$$

De la cual R_i es la posición de la i -ésima imagen y K es la constante del resorte.

2.12.2. Método String

Otro modelado de las fuerzas para encontrar el camino de mínima energía es el método string [64]-[66]. Al igual que en el método NEB [61], [62] descrito en la sección anterior, el método string considera que existen al menos dos mínimos en la superficie del potencial $V(x)$, A y B . Siendo γ la curva que conecta A y B tal que:

$$(\nabla V)^\perp(\gamma) = 0 \quad (2.48)$$

donde $(\nabla V)^\perp$ es la componente de ∇V normal a γ

$$(\nabla V)^\perp(\gamma) = \nabla V(\gamma) - (\nabla V(\gamma), \hat{\tau}) \hat{\tau} \quad (2.49)$$

siendo $\hat{\tau}$ el vector unitario tangente a la curva γ . Y ' (\cdot, \cdot) ' denota el producto interno Euclidiano.

Así, básicamente la idea del método string es encontrar el MEP mediante la evolución de la curva γ bajo el campo de fuerza del potencial. Un modelo simple para la evolución de dicha curva está dado por:

$$v_n = -(\nabla V)^\perp \quad (2.50)$$

Con v_n como la velocidad normal de la curva. Para poder computar la ecuación 2.80 en un método numérico, se asume que se elige una parametrización particular de la curva γ donde:

$$\gamma = \phi(\alpha) : \alpha \in [0, 1]$$

Se tiene ahora $\hat{\tau}(\alpha) = \phi_\alpha / |\phi_\alpha|$, donde ϕ_α es la derivada de ϕ respecto de α . Se piensa en la parametrización más simple para la curva γ , la longitud de arco, donde α es una constante que es múltiplo de la longitud de arco del punto 'A' al punto $\phi(\alpha)$. Tengamos en cuenta que, $|\phi_\alpha| = \text{constante}$ (siendo esta constante la longitud de la curva γ).

El modelo original del método string es el siguiente:

$$\dot{\phi} = -\nabla V(\phi)^\perp + \lambda \hat{\tau} \quad (2.51)$$

Donde $\dot{\phi}$ denota la derivada temporal de ϕ , $\lambda \hat{\tau} = \lambda(\alpha, t) \hat{\tau}(\alpha, t)$ es un multiplicador de Lagrange que se agrega para asegurar la parametrización fijada (la longitud de arco normalizada por ejemplo). El algoritmo numérico computacional desarrolla el término $\lambda \hat{\tau}$ mediante una interpolación simple.

Por cuestiones de simplicidad y precisión numérica, el modelo anterior se representa mediante un modelo que es equivalente pero donde se elimina el paso donde se tiene que ajustar la forma de calcular el vector tangente antes y después de un punto silla.

$$\dot{\phi} = -\nabla V(\phi) + \bar{\lambda} \hat{\tau} \quad (2.52)$$

Donde $\bar{\lambda} = \lambda + (\nabla V, \hat{\tau})$.

Esta 'cuerda' (string) o curva suave (la longitud de arco normalizada), está discretizada en un número fijo de imágenes $\{\phi_i(t), i = 0, 1, 2, \dots, N\}$. Estas imágenes van evolucionando a lo largo de la curva iterando el siguiente procedimiento de dos pasos que se basa en la división del tiempo de los términos del lado derecho de la ec. 2.82.

En el primer paso, los puntos discretos de la curva son evolucionados sobre algún intervalo temporal Δt en función de la fuerza potencial:

$$\dot{\phi}_i = -\nabla V(\phi_i) \quad (2.53)$$

En el segundo paso, los puntos son redistribuidos a lo largo de la curva mediante un procedimiento de interpolación/reparametrización simple.

2.12.3. Método Climbing Image (CI)

El método de climbing image descrito en la referencia (CI) [67] puede ser aplicado al método string como se describe en [66], lo que permite identificar el punto silla ϕ_s .

Si lo que se quiere es identificar un estado de transición (punto silla en la PES), se define un número pequeño de imágenes para desarrollar el método string y de esta manera aproximarse a la MEP, para posteriormente cambiar al método CI con el siguiente modelo:

$$\dot{\phi}_s = -\nabla V(\phi_s) + 2(\nabla(\phi_s), \hat{\tau}_s^0)\hat{\tau}_s^0 \quad (2.54)$$

Con la condición inicial $\phi_s(0) = \phi_s^0$. Los puntos de equilibrio de la Ec. 2.54 satisfacen $\nabla V = 0$, es decir, son puntos críticos (mínimos, máximos, puntos silla, etc) del potencial V . Siempre que $\hat{\tau}_s^0$ se acerque lo suficiente a la $\hat{\tau}_s$ real, el punto silla, que es un punto crítico y un punto de equilibrio inestable de 2.53, es un punto crítico y un punto estable de equilibrio de 2.54. Debido a lo anterior, la solución de la Ec. 2.54 converge hacia el actual punto silla ϕ_s siempre que ϕ_s^0 esté suficientemente cerca de él.

2.13. Función de trabajo

A partir del modelo de Einstein en el que propuso que la energía venía cuantizada, y que se comporta como paquetes de partículas llamadas fotones con energía:

$$E = h\nu$$

y de acuerdo a los experimentos se demostró que el aumento en la frecuencia de un haz de luz, se incrementa la energía cinética, y al aumentar la amplitud se incrementa la corriente medida.

Dicho lo anterior se presenta el concepto de función de trabajo (Φ), que se puede entender como la energía mínima necesaria para extraer un electrón de la superficie de un material a un punto inmediato cercano (en el vacío), dicho valor Φ depende entonces de las propiedades electrónicas del material. Si la foto-emisión del electrón sucede, el electrón será despedido con una energía cinética :

$$E_e = E_f - \Phi \quad (2.55)$$

Por lo que el fotón incidente debe tener energía mayor a Φ para que el electrón sea expulsado con una velocidad distinta de cero. Así, la energía del fotón incidente se puede expresar usando la ecuación de Planck : $E_f = h\nu$ y la ec. (2.55) toma la forma:

$$E_e = h\nu - \Phi \quad (2.56)$$

Ahora bien, la función de trabajo se puede calcular encontrando la energía de un potencial en el vacío (V_{vacuum}) en cálculos del software Quantum Espresso, la cual es una cantidad relativa a los efectos de superficie del material y que puede interpretarse como la energía que tendría un electrón en un punto inmediato fuera de la superficie del material, y restandole la energía de fermi encontrada para el material en estudio obtenemos la Ec. 2.57.

$$\Phi = V_{vacuum} - E_{fermi} \quad (2.57)$$

2.14. Corrección de dipolo

Cuando en una superficie se presentan dos caras del cristal con distintas terminaciones (los átomos expuestos son distintos en cada plano/cara), se produce un dipolo.

La corrección de dipolo agrega un término al Hamiltoniano de la siguiente forma:

$$H_{total} = H_0 + E_{field} \quad (2.58)$$

Donde H_0 es el hamiltoniano sin el campo eléctrico y E_{field} es la energía del campo eléctrico que contraresta al dipolo en el vacío como se explica de manera más extensa en la referencia [68].

De manera que se pueda esquematizar el método, en la Fig. 2.9 se muestra cómo actúa el campo eléctrico E_{field} a través de la dirección 'Z' de la celda unitaria. El campo eléctrico comienza en la posición $\alpha = [E_{maxpos} + E_{opreg} - 1]$ en la dirección de 'Z' de la celda unitaria. Posteriormente decrece hasta cero en el punto $\beta = [E_{maxpos} + E_{opreg}]$ como se muestra en la Fig. 2.9(A), donde E_{maxpos} y E_{opreg} se fijan en 0.95 y 0.025 de la longitud de la celda unitaria en la dirección de 'Z' respectivamente. A este potencial de campo eléctrico generado se le conoce como potencial de diente de sierra (por la forma que crece y decrece a través de la celda unitaria), como se puede apreciar en la Fig. 2.9 (B).

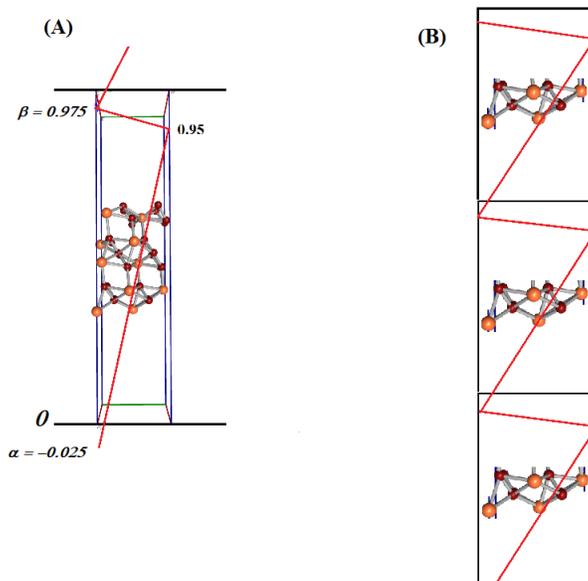


Fig. 2.9: Esquema del método de corrección de dipolo

2.15. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) es una técnica espectroscópica que se basa en el estudio de la interacción entre la materia y la radiación electromagnética en el rango del infrarrojo (IR) perteneciente al espectro. Se basa en los modos de vibración de los enlaces en las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja y es muy utilizada para detectar grupos funcionales con oxígeno, hidrógeno y grupos con dobles o triples enlaces aislados.

Cuando se produce la excitación en el enlace es necesaria una variación en el momento dipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR, de manera que pueda asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deflexión.

2.16. Sonda Kelvin

La sonda Kelvin es un instrumento de condensador vibrante sin contacto que no es destructivo y es utilizado para medir la función de trabajo de los materiales. Consiste de una unidad de cabeza que

contiene un sistema de accionamiento de bobina móvil y un amplificador integral suspendido por encima de una muestra. La punta vibrante y la muestra forman un condensador con una geometría ideal de placas paralelas. Cuando la punta vibra, la carga eléctrica es empujada alrededor del circuito de detección externo. Mediante un control cuidadoso del potencial de la punta, la captura y el análisis automáticos de la forma de onda resultante, permiten calcular con gran resolución tanto el potencial a través del condensador como el espaciado entre condensadores.

La sonda Kelvin no toca realmente la superficie, sino que se establece un contacto eléctrico con otra parte de la muestra o del porta-muestras. La punta de la sonda suele estar a 0.2 - 2.0 mm.

La sonda Kelvin tradicional produce realmente la diferencia de función de trabajo entre la punta y la muestra. El método Kelvin fue postulado por primera vez por el renombrado científico escocés Lord Kelvin, en 1861. Normalmente, la punta se calibra primero contra una superficie de referencia, como el oro.

2.17. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS)

La espectroscopía UV-VIS consiste en la iluminación de una muestra con luz en el rango del ultravioleta cercano al visible, que abarca aproximadamente desde los 400 nm a los 780 nm de longitud de onda (λ). Según el material, absorberá parcialmente la radiación en este rango. El resto de la luz se transmitirá y se registra como una función de λ . Posteriormente se produce el espectro UV-VIS único de la muestra, el cual también es conocido como espectro de absorción.

2.18. Cromatografía

La cromatografía es una técnica de separación de sustancias. Consiste principalmente de un sistema compuesto por una columna o placa plana donde se produce la separación de los componentes de la muestra, un detector que tenga respuesta a los compuestos de interés que permita monitorear la señal en función del tiempo. La cro-

matografía puede ser principalmente de líquidos, gases-sólido o de gases-líquido; sin embargo, su principio es esencialmente el mismo.

Se consideran una fase móvil y una fase estacionaria y el fin es la separación debido a las diferencias en la interacción entre los diferentes compuestos con la fase estacionaria. Los compuestos que tienen más afinidad por la fase estacionaria serán retenidos por mayor tiempo de manera que fluiran más lentamente.

2.19. Nanopartículas de óxido de hierro

El método o reacción Fenton publicada por primera vez por H.J.H Fenton en 1894 [69] se interpretó como un proceso redox de iones de hierro(II), provenientes exclusivamente de la sal sulfato ferroso, que se desarrolla en un ambiente ácido, pH = 3, y en condiciones normales de presión y temperatura. En el sistema Fenton también hay moléculas de peróxido de hidrógeno que con los electrones provenientes de la oxidación de los iones de hierro(II) se reducen y forman iones hidroxilo y radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) altamente reactivos. La reacción principal del proceso Fenton se representa de la siguiente manera:



Por otro lado, Ocampo Gaspar *et al* [18] reportaron que la reacción Fenton debería ser considerada una reacción de catálisis heterogénea. En dicho trabajo, encontraron que en una mezcla acuosa con diferentes sales de hierro (Fe_2SO_4 , FeCl_2 , FeCl_3 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) con H_2O_2 en un pH de 2.5 a 3, las sales de hierro forman un sistema heterogéneo compuesto por distintas fases de óxidos y oxo-hidróxidos de hierro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}(\text{OH})$), donde una de las fases predominantes es la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

En el trabajo realizado por Ocampo Gaspar [18] encontraron que de las cuatro sales de hierro que utilizaron como precursores de las nanopartículas de óxidos y oxohidróxidos de hierro obtenidas, la actividad catalítica tiene un mejor rendimiento de acuerdo al siguiente

orden del precursor: $\text{FeSO}_4 > \text{FeCl}_3 > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{FeCl}_2$. La explicación a este comportamiento se justificó con la relación de fases de óxidos y oxohidróxidos que genera cada precursor, así como por el tamaño de nanopartícula que forma.

2.20. Fotocatálisis

2.20.1. La fotocatálisis y la reducción del CO_2

La fotocatálisis es el proceso mediante el cual una reacción se lleva a cabo en la superficie de un catalizador mediante la absorción de luz (fotones).

Para que un proceso fotocatalítico sea adecuado es necesario controlar dos factores: la adsorción de las moléculas involucradas en la ruta de reacción sobre la superficie del fotocatalizador y la radiación absorbida por parte del fotocatalizador (un semiconductor), originando la creación de un hueco-electrón. Estos portadores de carga viajan hacia la superficie del fotocatalizador y oxidan o reducen las moléculas adsorbidas en la superficie de acuerdo al potencial redox de éstas y del semiconductor.

Capítulo 3

Desarrollo y métodos computacionales

3.1. Detalles computacionales

3.1.1. Modelo con la hematita

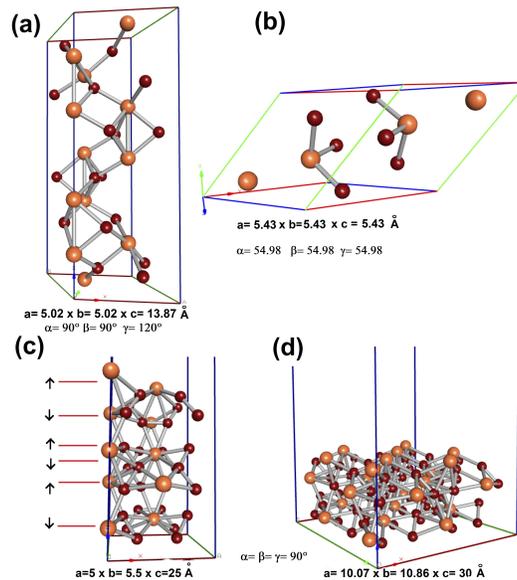


Fig. 3.1: (a) Celda primitiva hexagonal y (b) Celda primitiva romboédrica de la hematita, (c) Celda unitaria utilizada para calcular la función de trabajo y la respuesta óptica, donde las flechas representan los espines 'up' y 'down', respectivamente. (d) Supercelda utilizada en los cálculos con el método String, obtenida a partir de (b)

Se analizó la activación del CO_2 con dos modelos atomísticos. En la primera aproximación, se trató el sistema como un modelo mole-

cular aislado, y en la segunda, se dieron condiciones periódicas. En la primera aproximación, se realizó un cálculo de relajación de las moléculas CO_2 y H_2O_2 en el código computacional Quantum ESPRESSO [70]. Se utilizó la aproximación a nivel de gradiente generalizada (GGA) con un funcional de intercambio-correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [71], [72]. La carga total del sistema se impuso a -1 para simular el electrón emitido de un fotocatalizador. Las moléculas se colocaron en el centro de una celda unitaria de $a=25 \text{ \AA}$, con $a=b=c$. Esta aproximación se realizó en el punto Gamma k .

En la segunda aproximación, todas las relajaciones geométricas se realizaron en el código computacional FHI-aims (Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations) [73]. Se utilizó el nivel GGA-PBE [71], [72]. Las interacciones de London del tipo Van der Waals se modelaron con la corrección Tkatchenko-Scheffler [74]. Los conjuntos de bases de *tier1* se utilizaron para todos los átomos [75]. Los criterios de convergencia de energía, densidad de electrones y fuerzas se fijaron en $1 \times 10^{-4} \text{ eV}$, 10^{-5} electrones y $0,01 \text{ eV \AA}^{-1}$, respectivamente. Además, se utilizó una cuadrícula de Monkhorst y Pack [76] con $3 \times 3 \times 1$ k -points en la zona de Brillouin.

Las energías de adsorción se calcularon de acuerdo con la Ec. 3.1.

$$E_{m1ads} = E_{tot} - E_{M|surf} - E_{m1|M} + E_M. \quad (3.1)$$

donde E_{m1} es la energía de la molécula cuya energía de adsorción se está calculando, E_M es la energía de las moléculas restantes, E_{surf} corresponde a la energía de la superficie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, E_{m1ads} es la energía de adsorción de la molécula $m1$. La energía de interacción entre $m1$ con M , y M con la superficie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se representa por $E_{m1|M}$ y $E_{M|surf}$, respectivamente. Nótese que, en la Ec. 3.1, la energía de las moléculas restantes (M) se está restando dos veces, por lo que la energía de M se vuelve a sumar una vez. Además, la interacción de los orbitales moleculares de los fragmentos implicados en un paso de transición seleccionado, se corrobora mediante los cálculos del Funcional de Densidad de Ámsterdam (ADF) con el programa computacional Amsterdam Modeling Suite (AMS) [77]. Por otro lado, también se utilizó la metodología de la teoría cuántica de los átomos en moléculas (QTAIM), que se describe más adelante en la sección de

resultados.

Los modelos de la superficie muestran 8 y 5 capas atómicas en la Fig.3.1(c) y (d), respectivamente. También se presenta la terminación del átomo de Fe en la superficie para ambos modelos, lo que favorece la transferencia de electrones. Fig.3.1(c) muestra los valores de espín fijados, donde se estableció el espín arriba y abajo, adyacente a la dirección z . La dependencia del espín se considera ya que se requiere para modelar el estado antiferromagnético de la hematita, que junto con la corrección DFT+U, resulta en el valor correcto del band gap.

3.1.2. Cálculo de las rutas de reacción

La búsqueda de la ruta de mínima energía (MEP) para cada una de las reacciones de los distintos pasos se realizó mediante la implementación del método String [64], [65]. Este método denota un camino de reacción formado por diferentes 'partes' de la superficie de energía potencial (EPS), denominadas imágenes, que interactúan a través de segmentos lineales. En este grupo, una imagen denominada climbing image (CI) concreta se aborda como el punto silla. Como alternativa a otras metodologías, no se consideran las fuerzas de los 'muelles'. En este caso; se deja un espacio equidistante durante todas las interacciones para cada imagen, a través de toda la trayectoria. Los cálculos de las cuerdas se realizaron con el código FHI-aims [73]. Además, se utilizó el funcional PBE+vdW [74] debido a las atracciones intermoleculares con la superficie del cristal y las moléculas adsorbidas en dicha superficie. También se introdujo en los cálculos la aproximación relativista de orden Zeroth (ZORA) [78] debido a las posibles interacciones relativistas en el óxido. Las rutas de reacción y los estados de transición se obtuvieron con la ayuda del método String y CI-String (CI) [79] respectivamente, con 0.5 eV como criterio de convergencia de las fuerzas. La ruta de reacción se evaluó con 12 imágenes, iniciando en los reactivos y finalizando en los productos.

Se analizaron los mecanismos de reacción implicados en el proceso de activación del CO_2 en la superficie $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (110). Las rutas de reacción propuestas fueron modeladas con el método String y los estados de transición fueron encontrados con la metodología

Climbing-Image aplicado al método String (CI-String) [64], [65], [79]. Dicha metodología permite computar las estructuras de los estados de transición (TS), entre los productos y reactantes obtenidos de los cálculos de optimización. Se consideró un modelo tipo slab (superficie) de $10.07 \times 10.86 \times 30 \text{ \AA}$ (ver Fig. 3.1(d)) con una malla Monkhorst-Pack de $3 \times 3 \times 1$ k -points. También se consideraron átomos de hidrógeno para simular el par electrón-protón, como se muestra en la Fig. S1 de SI. Dichos átomos de hidrógeno se posicionaron por encima de la superficie de la hematita y se optimizó el sistema, tal y como Zhang et al. [80] y Song et al. [81] lo implementaron para el análisis de adsorción de H para las superficies de Cu_2O y Hematita, respectivamente.

3.2. Cálculos de estructura electrónica

El análisis de las propiedades de la estructura electrónica se llevó a cabo utilizando el código computacional Quantum ESPRESSO [70] en las celdas primitivas $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ hexagonal y romboédrica. Asimismo se analizó la función de trabajo y la respuesta óptica para el modelo de superficie de $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (110). Se realizaron cálculos no relativistas y de espín polarizado para estos sistemas con el fin de alcanzar el estado antiferromagnético en el $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, que es el más probable de encontrar en la naturaleza [82]. Se utilizó la aproximación de intercambio-correlación PBE, y la función de ocupación de smearing de Marzari-Vanderbilt, con un smearing tipo gaussiano de 0,2 Ry. Se empleó un corte de energía cinética de 40 Ry para las funciones de onda, y un corte de energía cinética de 320 Ry para la densidad de carga. En los cálculos se consideraron los pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt [83].

Dado que el sistema en estudio presenta electrones fuertemente localizados en los orbitales del hierro $3d$, están implicadas fuertes interacciones coulombianas y por esto, un cálculo DFT tradicional puede dar resultados poco precisos. Por lo tanto, se consideró una corrección DFT+ U + J . Esta modificación se conoce como la corrección de Hubbard [33], [84], que consiste en añadir un término extra, como el dado en la Ec. 3.2, al cálculo DFT. El término U se refiere a un pará-

metro de Hubbard promediado esféricamente que describe la energía necesaria para añadir un electrón extra d al átomo de Fe, mientras que el parámetro J representa la energía electrónica de intercambio. El parámetro U depende de la extensión espacial de las funciones de onda y del apantallamiento. El parámetro J es una aproximación del parámetro de intercambio de Stoner, y es casi constante ($J \approx 1$ eV) [84]. Este funcional también contempla la parte de la energía de las interacciones coulombianas, que pertenece al intercambio de correlación electrónica. De esta manera, estos parámetros describen los fenómenos magnéticos. Cabe señalar que este enfoque se ha considerado debido a que nuestro sistema se implementa con un cálculo de espín polarizado que se modeló para alcanzar el estado antiferromagnético común de la hematita [28], [82].

$$E_U = \frac{U - J}{2} \sum_{\sigma} Tr [\rho^{\sigma}(1 - \rho^{\sigma})] \quad (3.2)$$

El valor del parámetro U^d se fijó en 4.20 eV, de acuerdo con estudios anteriores [29], [85], [86]. Además, varios trabajos concluyen que la inclusión del término U^p es necesaria para un mejor resultado, cuando se modelan óxidos de metales de transición [87]-[91]. Mattioli et al. [88], [89] concluyeron que un valor de U^p de 5.90 eV mejora los resultados que los de los cálculos realizados sin término U^p o con cualquier otro valor de U^p . Este valor de U^p fue obtenido por Knotek et al a partir de los espectros de rayos X [92]. Huang et al. [93] utilizando este valor U^p , obtuvieron resultados que estaban de acuerdo con las propiedades de la hematita en bulk, como el valor del band gap, la naturaleza de su estructura electrónica y momentos magnéticos. Por lo tanto, se utilizó el método DFT+ U + J para calcular la función de trabajo (Φ) para el modelo de superficie $\alpha - Fe_2O_3$; así como la densidad de estados (DOS) y la estructura de banda de las celdas primitivas de $\alpha - Fe_2O_3$.

Los cálculos de la DOS y de la estructura de bandas se realizaron para celdas primitivas romboédricas y hexagonales con parámetros de rejilla k de $6 \times 6 \times 6$ y $8 \times 8 \times 4$, respectivamente. Las trayectorias k fueron Γ -**R-T-U-V-X-Y-Z** y **K-M- Γ -A-L** para las celdas primitivas romboédrica y hexagonal respectivamente, utilizadas en los cálculos

de la estructura de bandas.

Los cálculos de la función de trabajo (Φ) se realizaron en una celda unitaria de $5 \times 5,5 \times 25 \text{ \AA}$ (Fig. 1c) construida a partir de la celda romboédrica primitiva (Fig. 1b) con una malla de Monkhorst y Pack de $3 \times 3 \times 1$ k -puntos. Las celdas unitarias se reprodujeron periódicamente en el plano xy , mientras que en la dirección z se consideró una región de vacío de 16 \AA para evitar la interacción entre los átomos vecinos. La función de trabajo (Φ) se calculó [94] utilizando la Ec. 3.3:

$$\Phi = V(\infty) - E_F \quad (3.3)$$

en donde $V(\infty)$ es el potencial en la región del vacío, y E_F es el nivel de Fermi de la superficie de la hematita (1 1 0). También se consideró la corrección dipolar para evaluar la Φ [68]. Se calculó el máximo de la banda de valencia (E_{VBM}) y el mínimo de la banda de conducción (E_{CBM}) para analizar las posiciones adecuadas de los bordes de banda en la hematita para que coincidan con el potencial de los compuestos CO_2 /orgánicos. Dichos parámetros se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones [95], [96]:

$$E_{VBM} = -\Phi + \frac{1}{2}E_{gap} \quad (3.4)$$

$$E_{CBM} = -\Phi - \frac{1}{2}E_{gap} \quad (3.5)$$

$$E'_{CBM/VBM} = -E_{CBM/VBM} (pH = 7) - 4.5 \quad (3.6)$$

en las cuales E_{gap} es el valor del band gap y $E'_{CBM/VBM}$ es el potencial vs el electrodo normal de hidrógeno (pH=7).

También se realizaron cálculos de transferencia de carga en ambas aproximaciones, es decir, el de moléculas aisladas y con condiciones periódicas para estudiar los estados de transición en todos los pasos. En particular, dicho análisis se aplicó a la activación del CO_2 en presencia de la molécula de H_2O_2 para dilucidar el ascenso del anión bicarbonato. Se utilizó el análisis de carga de Bader [97]-[99]. Las isosuperficies que revelan la transferencia de carga se evaluaron de acuerdo con la ecuación de diferencia de densidad electrónica:

$$\rho_{diff} = \rho_{total} - [\rho_{(\alpha-Fe_2O_3)} + \rho_M] \quad (3.7)$$

siendo ρ_{diff} la diferencia calculada de la densidad electrónica; ρ_{total} la densidad de carga total, $\rho_{(\alpha-Fe_2O_3)}$ la densidad de carga de la superficie de la hematita, y ρ_M representa la densidad de carga de las moléculas adsorbidas. Las isosuperficies se mapearon utilizando el programa VESTA [100].

3.2.1. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas se analizaron teniendo en cuenta la función dieléctrica, por lo que el espectro de absorción se analizó con la parte imaginaria de la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ [101], que debe ser calculada. A partir de la Ec. 3.8, el término real ($\epsilon_1(\omega)$) se evalúa con la relación de Kramer-Kronig [102]. $\epsilon_2(\omega)$ es la componente imaginaria y está determinada por la función de onda de los estados ocupados y desocupados. Este cálculo se implementó en el código computacional SIESTA [103], que considera los elementos de la matriz de transición dipolar entre diferentes funciones propias del Hamiltoniano autoconsistente [101], [103].

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (3.8)$$

Finalmente, es posible obtener la respuesta de absorción óptica mediante la siguiente relación:

$$I(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

en la cual ω e I representan la frecuencia angular ($E = \hbar\omega$) y el coeficiente de absorción óptica [101], respectively.

3.3. Metodología Climbing Image para encontrar los TS's

Existen varias metodologías para localizar los estados de transición mediante la implementación de algoritmos que buscan puntos

de silla en las superficies de energía potencial. En particular, existen métodos de interpolación, como el popular método de la banda elástica desnuda (NEB) y el método de la cadena [104], [105]. Para los algoritmos de interpolación son necesarias las geometrías de los reactivos y los productos en la reacción. Esto puede utilizarse como entrada inicial para calcular la ruta de la reacción. Esta estimación representa una serie de representaciones geométricas que conectan los reactantes y los productos. En el caso del método NEB, se deben suministrar las constantes de Hooke para los resortes, lo que mantiene las configuraciones geométricas con un espaciado uniforme a lo largo de la ruta. En particular, la convergencia de esta metodología a la ruta de energía mínima (MEP) puede volverse lenta.

Por otro lado, el método String se caracteriza por un número discreto de pasos. En este caso, los nodos se redistribuyen en la cuerda, en lugar de utilizar las fuerzas tangenciales del muelle para mantener el espacio entre los nodos. Además, el método de las cuerdas representa un algoritmo iterativo con un procedimiento de dos pasos. Es decir, el primer paso está representado por la evolución de la cuerda con la ayuda de solucionadores de ecuaciones diferenciales ordinarias; mientras que el segundo paso está representado por la reparametrización de la cuerda con la implementación de la interpolación. Debido a la gran precisión requerida para localizar los puntos de silla en el MEP completo, se requiere un aumento del total de puntos a través de la cadena. Debido al especial interés por identificar los puntos de silla de montar, se podría omitir la búsqueda del MEP completo. En consecuencia, la metodología de la energía de escalada [106] en combinación con el método de la cuerda nos permite localizar únicamente los puntos de silla sin el MEP completo. Esta estrategia podría implementarse con un conjunto reducido de imágenes [107], [108].

3.4. Metodología experimental

3.4.1. Preparación de los óxidos de hierro

La preparación de las nanopartículas de óxido de hierro se llevó a cabo de manera similar al proceso de Fenton, como se informó en [18]. Brevemente, las muestras de partículas de hierro se denotaron como SF, SFCO, CF y CFCO, debido a la sal precursora utilizada (sulfato ferroso, sulfato férrico, cloruro ferroso y cloruro férrico; respectivamente). Las nanopartículas se obtuvieron preparando una mezcla acuosa en dos vasos de precipitado de 500 ml. Los vasos de precipitado se llenaron hasta la mitad de su capacidad (250 ml).

En el primer vaso de precipitado se vertieron 248 ml de agua desionizada y 2 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). En el segundo vaso, se preparó una mezcla con 200 ml de agua desionizada y 50 ml de una mezcla acuosa con 0.001 M de sal de hierro como precursor. Los precursores eran sulfato ferroso ($FeSO_4$), sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$), cloruro ferroso ($FeCl_2$) y cloruro férrico ($FeCl_3$). Tras la preparación, se ajustó el pH a 2.8 para las 4 mezclas y se agitaron durante 3 horas para su posterior almacenamiento. Estas muestras se utilizaron para realizar las caracterizaciones como son la función de trabajo y la espectrofotometría UV-VIS.

3.4.2. Configuración del reactor

El montaje del reactor se muestra en la Fig. 3.2. El dispositivo está formado por un recipiente para recoger la mezcla, el reactor de cristal en el que se realizó la fotocatalisis con una bombilla de luz blanca. Para la circulación del sistema se utilizó una bomba peristáltica masterflex de la serie L/S con un caudal de 0.0006 a 3400 ml/min y la tubería. La velocidad de flujo para este experimento se fijó en 410 ml/min. Se utilizó un cilindro de CO_2 para inyectarlo a razón de 5 ml/hora. Como fotocatalizador se preparó una mezcla heterogénea como se describió en la subsección anterior, utilizando el sulfato ferroso ($FeSO_4$) como sal precursora.

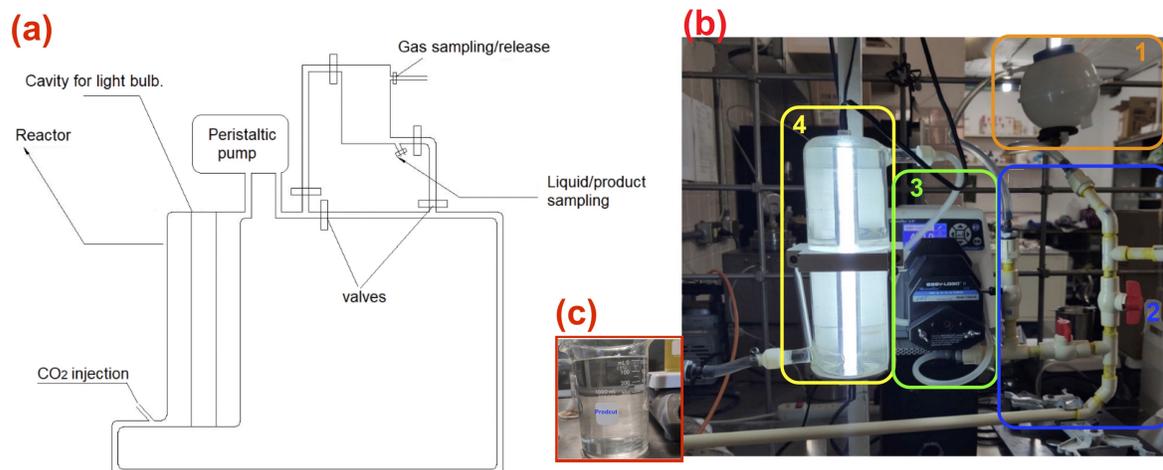


Fig. 3.2: (a) Diseño esquemático del fotorreactor para la conversión de CO_2 en solución acuosa bajo irradiación de luz visible. (b) Principales componentes del reactor (1. recipiente colector, 2. válvulas, 3. bomba peristáltica, 4. reactor de cristal y bombilla LED blanca). (c) Producto final .

3.4.3. Función de trabajo experimental y los espectros de absorción de radiación en el espectro UV-Vis de la mezcla de óxidos de hierro

Las mediciones de la función de trabajo se realizaron en un sistema de sonda Kelvin SKP 5050 de KP Technology utilizando una punta de oro vibrante en atmósfera ambiente. Los espectros de absorción de radiación ultravioleta-visible (UV-Vis) de las nanopartículas de óxido de hierro se obtuvieron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC de 400 a 800 nm con una resolución espectral de 1 nm. Para ambas caracterizaciones, se prepararon películas de óxido de hierro mediante el recubrimiento por rotación de diferentes mezclas sobre sustratos de óxido de indio y estaño. Este procedimiento se repitió 4 veces para obtener la cobertura de película deseada.

3.5. Modelo con la tenorita

Los cálculos para el modelado del potencial redox de la tenorita (CuO) se realizaron considerando condiciones periódicas y utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) implementada en el código computacional Quantum Espresso [70]. Se imple-

mentó la aproximación de gradiente generalizada (GGA) en el nivel de intercambio-correlación Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [71], [72]. Los cálculos se realizaron con polarización de espín. La función de trabajo y las propiedades de la estructura electrónica se analizaron por aproximación no relativista. Estos cálculos se realizaron con los siguientes criterios de convergencia 1×10^{-6} (Ry) para el umbral de convergencia en la scf, y 1×10^{-5} para el umbral inicial en la diagonalización iterativa (en la convergencia de valores propios). El corte de energía cinética para las funciones de onda se fijó en 40 Ry (544 eV). Los cálculos necesarios para obtener el potencial redox como son la DOS, la estructura de bandas y la función de trabajo se implementaron las mismas metodologías y criterios de convergencia que con la hematita, cambiando solamente los parámetros de estructura pertenecientes a las celdas primitiva y unitaria de la tenorita.

La malla de Monkhorst-Pack [76], se fijó en $4 \times 4 \times 4$ k -points para la zona de Brillouin para la celda primitiva (ver Fig. 3.3 (a)) y $3 \times 3 \times 1$ en la celda utilizada para la función de trabajo y el cálculo de MEP (Fig. 3.3 (b) y (c) respectivamente).

Cálculos de estructura electrónica

Al igual que en la hematita los cálculos se realizaron en el nivel de teoría GGA + U con el potencial de Hubbard [109] para tratar el efecto de la interacción coulombiana electrón-electrón en una capa atómica localizada ($3d$) de los átomos del metal de transición (Cu) [109]. El parámetro de valor U utilizado fue de 7.14 para el Cu, y debido a la hibridación O_p - Cu_d también se implementó un parámetro de valor $U= 5.8$ para el Oxígeno y obtener una descripción mejorada de la estructura electrónica de la tenorita.

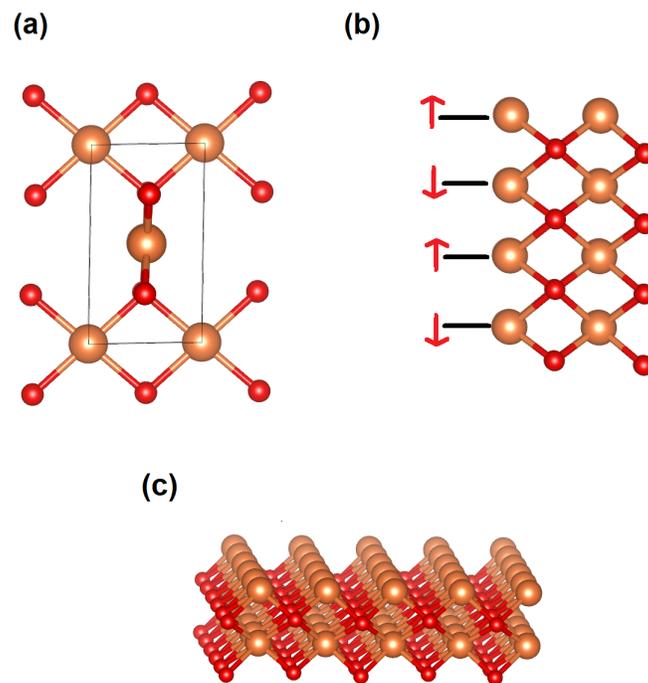


Fig. 3.3: (a) Celda primitiva de la tenorita (CuO), (b) célula unitaria del modelo de superficie para la tenorita (CuO) (110) utilizada para el cálculo de la función de trabajo (las flechas rojas representan los valores de espín), (c) supercelda de la tenorita (1 1 0) con vacío en dirección 'z'.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Densidad de estados y estructura de bandas de la hematita

La DOS y la estructura de banda de $\alpha - Fe_2O_3$ se presentan para las celdas romboédricas y hexagonales en la Fig.4.1 (a), (b) and Fig.4.1 (c), (d), respectively. De acuerdo con las estructuras de banda de ambos modelos, se revelaron energías de brecha de banda indirecta de 2.36 eV y 1.97 eV para las simetrías hexagonal y romboédrica, respectivamente. En ambos modelos se observa un desplazamiento del nivel de Fermi hacia la banda de valencia. A partir de los diagramas de estructura de bandas, se obtienen huecos de banda indirectos en el punto de simetría V para la celda primitiva romboédrica, y cerca del punto de simetría M para la celda hexagonal.

Además, la DOS proyectada (PDOS), que se representa en la Fig. 4.2, muestra la configuración de orbitales en la brecha de banda, revelando que los estados correspondientes al máximo de la banda de valencia y al mínimo de la banda de conducción, están compuestos por orbitales de O_{2p} y orbitales de Fe_{3d} ; respectivamente. Esto está de acuerdo con el análisis espectroscópico y otros cálculos reportados en otras referencias [93], [110], [111]. En trabajos anteriores, Piccini [112] desarrolló un estudio de la estructura electrónica y la respuesta óptica del $\alpha - Fe_2O_3$ con varios niveles de teoría, como DFT-PBE [71], [72], PBE0 [113], e incluso con la aproximación GW de la Teoría de Perturbaciones de Muchos Cuerpos [114]. La aproximación GW y PBE0 muestran la brecha de banda indirecta más precisa de 2.07

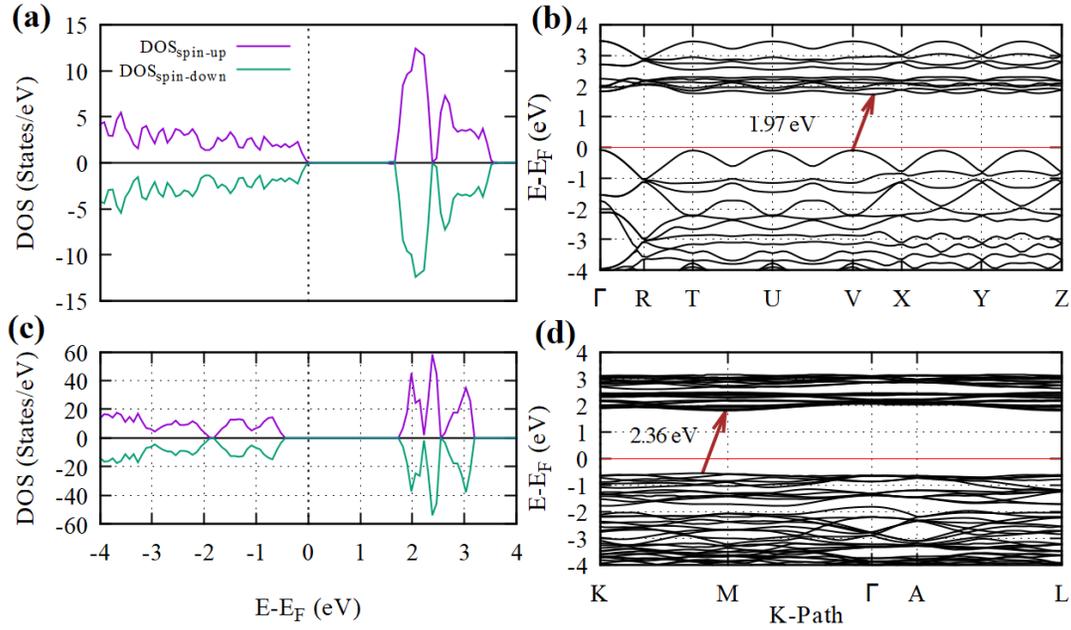


Fig. 4.1: a) DOS y b) estructura de bandas de la celda primitiva de la hematita romboédrica. c) DOS y d) estructura de bandas de la celda primitiva de la hematita hexagonal. La línea roja en (b) y (d) y la punteada en (a) y (c) corresponde a la energía en el nivel de Fermi.

y 2.70 eV; respectivamente, que están de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo (1.97 y 2.36 eV, respectivamente).

Asimismo, en la Fig. 4.2 se encontró una hibridación de los orbitales O_{2p} y Fe_{3d} en la PDOS, localizada en la banda de valencia, observada debido al traslape entre los orbitales O_{2p} y Fe_{3d} en el intervalo de 3.0 a 4.0 eV, por debajo del nivel de Fermi.

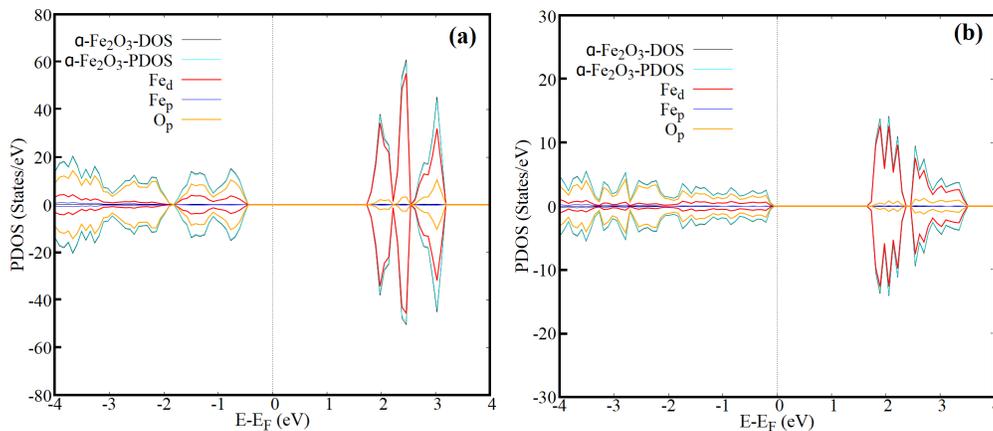


Fig. 4.2: DOS proyectada de celdas primitivas a) Hexagonal, b) Rhomboedrica

4.2. Espectro de absorción de la hematita

Los espectros de absorción experimentales y teóricos de las nanopartículas de óxido de hierro se representan en la Fig. 4.3(a) y en la Fig. 4.3(b), respectivamente. La Fig. 4.3(a) muestra que las nanopartículas obtenidas a partir de los precursores $FeSO_4$ (**SF**) y $Fe_2(SO_4)_3$ (**SFCO**) presentan un desplazamiento hacia el rojo en los espectros de absorción con un máximo en torno a 420 nm en comparación con el de las nanopartículas que se preparan con $FeCl_2$ (**CF**) y $FeCl_3$ (**CFCO**) como precursores. También se observa un desplazamiento similar en el máximo de absorción para el modelo de superficie de hematita (1 1 0) (Fig.4.3 b(III)), que muestra el máximo de absorción alrededor de 400 nm, con respecto a los modelos de celdas primitivas ((Fig.4.3 b(I,II)), que mostraban el máximo de absorción cerca de 460 nm. Además, el modelo de superficie Fe_2O_3 (1 1 0) (Fig.4.3 b(III)) muestra un pequeño pico en torno a los 570 nm, que concuerda con el espectro de absorción experimental de las nanopartículas con sulfato ferroso y sulfato férrico como precursores.

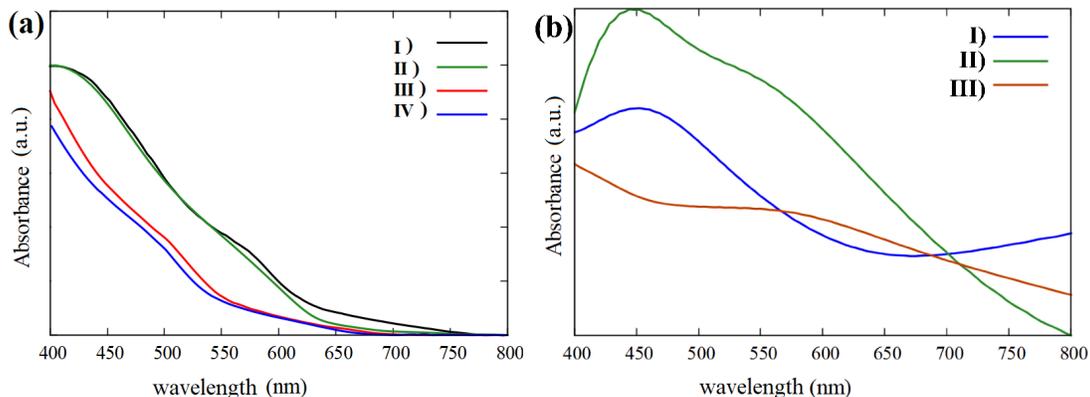


Fig. 4.3: (a) Espectros de absorción de radiación de las muestras experimentales con los precursores I) sulfato ferroso (**SF**), II) sulfato férrico (**SFCO**), III) cloruro ferroso (**CF**) y IV) cloruro férrico (**CFCO**). (b) Espectros de absorción simulados: I) célula primitiva hexagonal II) célula primitiva romboédrica y, III) superficie $\alpha - Fe_2O_3$ (1 1 0).

Los gaps ópticos se calcularon a partir de los espectros UV-Vis mediante el diagrama de Tauc (véase la Fig. 4.4). La brecha de banda obtenida con las metodologías teóricas mostró una buena consistencia global con el gap óptico para las muestras SF y CFCO (ver Ta-

bla 4.1), que corresponden a mezclas de nanopartículas de óxido de hierro sintetizadas con sulfato ferroso y cloruro férrico como precursores, respectivamente. Por lo tanto, este nivel de teoría es capaz de predecir favorablemente las pruebas experimentales. También se caracterizaron dos muestras adicionales con los otros precursores y sus valores de gap óptico se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.1: Valores de gaps ópticos experimentales de las muestras con los precursores correspondientes a las nomenclaturas dadas.

Sample	Optical gap(eV)
SF	2.03
CFCO	2.32

Tabla 4.2: Tabla de valores de gaps ópticos para las dos muestras adicionales con los precursores correspondientes a las nomenclaturas mencionadas

Sample	Optical gap(eV)
SFCO	2.04
CF	2.29

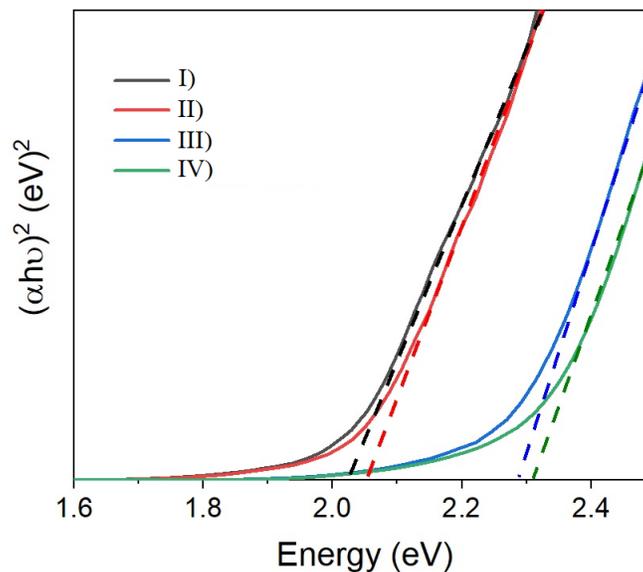


Fig. 4.4: Diagrama de Tauc para aproximar los valores del gap óptico

4.3. Función de trabajo y potencial redox de la hematita

El comportamiento de un potencial electrostático simulado, tal y como se aplica a la hematita (1 1 0), se calculó con las correcciones de Hubbard y del dipolo (ver Fig. 4.5). El potencial encontrado en el vacío $V(\infty)$, corresponde a una cantidad relativa a los efectos superficiales del material y puede interpretarse como la energía que tendría un electrón en un punto inmediato fuera de la superficie del material. Dicho valor asciende a 7.54 eV en la cara con terminación de Fe, y la energía en el nivel de Fermi (E_F) asciende a 3.51 eV. La función de trabajo (Φ) se calculó de acuerdo con la Ec. 3.3. El valor obtenido para la función de trabajo del modelo de superficie $\alpha - Fe_2O_3$ (1 1 0) es de 4.02 eV.

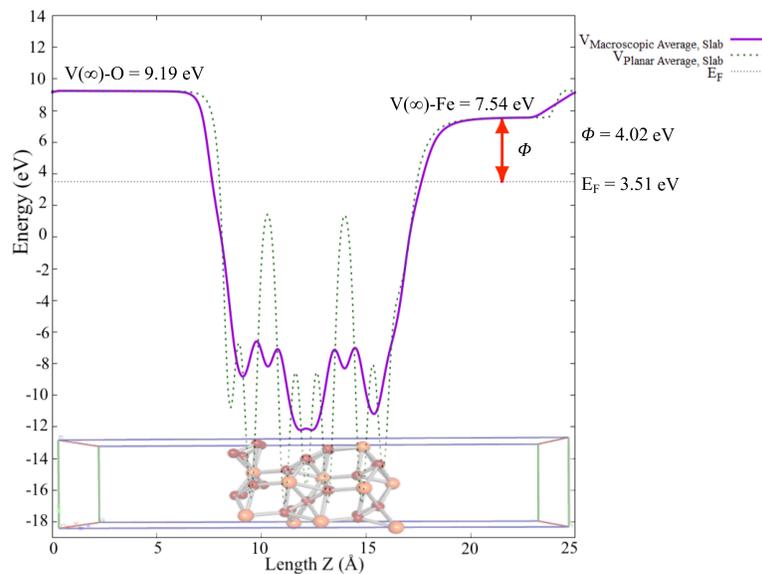


Fig. 4.5: Potencial corregido por el dipolo a través de los planos ortogonales a la dirección z para obtener el valor de la función de trabajo de la hematita en el plano (1 1 0). En la parte inferior del gráfico, la celda unitaria utilizada para el cálculo, se muestra con el vacío en ambos límites en la dirección z . $V(\infty)$ -O y $V(\infty)$ -Fe corresponden al potencial de vacío en las caras con terminación O y Fe, respectivamente. E_F es la energía en el nivel de Fermi. Φ representa la función de trabajo, y está marcada con la flecha roja.

Este valor teórico coincide con los resultados experimentales de 4.21 y 4.33 eV para las muestras SF1 y SF2, respectivamente. En estas

muestras, que corresponden a la mezcla con el precursor de sulfato ferroso, se encontró que contienen nanopartículas con la fase α - Fe_2O_3 (1 1 0) en mayor concentración que el resto de las fases identificadas [18]. Los valores de la función de trabajo experimental para las nanopartículas se muestran en la Tabla 4.3 y en la Fig. 4.6. La diferencia entre las funciones de trabajo teóricas y experimentales se atribuye al hecho de que la medición experimental se realizó en una mezcla de nanopartículas de óxido de hierro. La fase en estudio está presente en todas las muestras. Sin embargo, también se reportaron otras fases y planos preferenciales en menor cantidad [18].

Tabla 4.3: Valores experimentales de la función de trabajo obtenidos por la sonda Kelvin para las muestras con óxidos de hierro nanoestructurados. Las muestras terminadas en '2' son las muestras preparadas el mismo día en que se realizó el depósito sobre el sustrato FTO. Las muestras sin terminación en '2' fueron preparadas 3 días antes de la medición de la función de trabajo experimental por la sonda Kelvin.

Muestra	1st	2nd	3rd	4th	Promedio $\pm \sigma$
CFCO	4.840	4.847	4.850	4.852	4.847 ± 0.0052
CFCO2	4.524	4.516	4.584	4.576	4.55 ± 0.0349
SF	4.252	4.217	4.196	4.198	4.215 ± 0.0259
SF2	4.374	4.301	4.322	4.331	4.332 ± 0.030
CF	4.722	4.756	4.802	4.800	4.77 ± 0.038
CF2	4.824	4.832	4.899	4.872	4.856 ± 0.035
SFCO	4.43	4.419	4.499	4.502	4.462 ± 0.044
SFCO2	4.432	4.503	4.504	4.511	4.487 ± 0.037

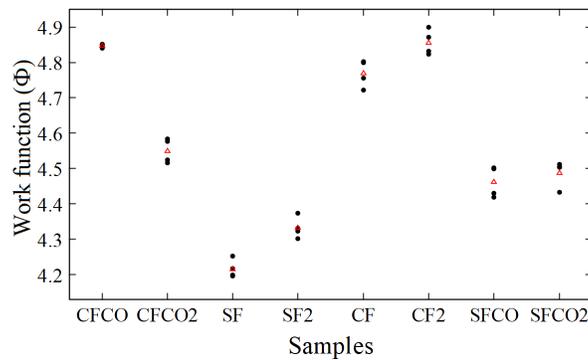


Fig. 4.6: Gráfico de dispersión de los valores de la función de trabajo para las diferentes muestras. El triángulo rojo pequeño representa la media de cada conjunto de valores

El análisis del potencial redox (ver Fig. 4.7), se obtuvo a partir del conjunto de ecuaciones 3.4 a 3.6 presentadas en la sección 3.2 de Cálculos de estructura electrónica. El diagrama muestra que las reacciones redox que se propusieron en este trabajo para la conversión del CO_2 en compuestos orgánicos; como el ácido fórmico y el formaldehído, son factibles. Los dos modelos derivados de las celdas de hematita primitivas descritas anteriormente, muestran el VBM (Máximo de la Banda de Valencia) y el CBM (Mínimo de la Banda de Conducción) en posiciones adecuadas que permiten una amplia ventana de potencial redox, en la que la formación de otros productos deseables; como el metano, son también factibles. Por otra parte, la Fig. 4.7 muestra el por qué el radical $\bullet\text{OH}$ generado a partir de la reducción del H_2O_2 no puede absorber un electrón para formar agua. Esto se debe a su bajo potencial redox, que se sitúa muy por debajo del VBM de cualquiera de los dos modelos en estudio para la célula de hematita primitiva (hexagonal y romboédrica).

Además, como se indica en la sección de Introducción, la foto-reducción del CO_2 para formar el radical-anión $\text{CO}_2^{\bullet-}$ requiere un gran costo energético debido a su elevado potencial redox, que se sitúa por encima de la CBM, como muestran Guo *et al.* con la superficie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [22]. En la Fig. 4.7, se muestra el mayor valor de potencial redox del par $\text{CO}_2/\text{CO}_2^{\bullet-}$ de acuerdo con Guo *et al.* [22].

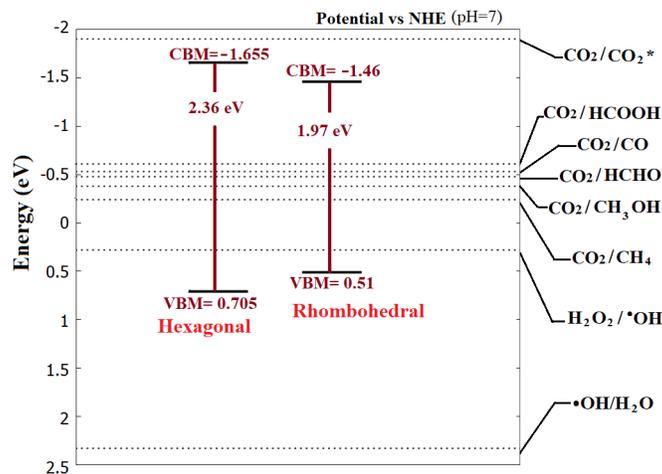


Fig. 4.7: Potencial redox de las estructuras $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Las líneas punteadas representan el potencial redox (eV) frente al electrodo normal de hidrógeno (NHE) a un pH=7, de las correspondientes moléculas mostradas.

4.4. Modelado atómico de la reacción de activación del CO₂. Primera aproximación

Para tener una idea clara del mecanismo de reacción en el proceso de adsorción de las moléculas reactantes iniciales, se realizó un cálculo de optimización del peróxido de hidrógeno (H₂O₂) con una molécula de dióxido de carbono (CO₂), de acuerdo con la primera aproximación (ver sección 3.1). El sistema se fijó con una carga electrónica total de -1 para todo el sistema y simular así el electrón emitido por un fotocatalizador. Esto podría dilucidar en qué molécula es más probable capturar un electrón emitido. El resultado de la optimización indica la ruptura del H₂O₂ en un radical •OH y un anión [OH]⁻. Además, se puede identificar un átomo de carbono central y tres átomos de oxígeno (ver Fig.4.8 (f)-(g)), con longitudes de enlace de 1.28 Å, y un ángulo de aproximadamente 120°. Esto puede deberse a una hibridación *sp*² en el átomo de carbono central. Además, también se observa la formación de agua. Las longitudes de enlace en la molécula aislada optimizada CO₂, asciende a aproximadamente 1.18 Å. Los parámetros estructurales detallados de esta optimización se presentan en la Fig. 4.9.

Como se presenta en la Fig. 4.8, el electrón libre en el sistema reduce a la molécula de peróxido de hidrógeno antes que el dióxido de carbono, ya que se requiere una menor energía y también alcanzaría un estado de menor energía. De esta manera, el H₂O₂ se separa formando un radical •OH y un anión [OH]⁻. El radical •OH, que carece de un electrón en el orbital 2*p*, ataca uno de los dobles enlaces CO₂, y activa la molécula CO₂ a través de un enlace π*. Posteriormente, la molécula de CO₂ permanece en una geometría de menor energía, cambiando de *sp*¹ a una hibridación *sp*². Esto se verificó con el ángulo de enlace optimizado de aproximadamente 120°.

Además, también se observa que el anión [OH]⁻, el cual está cerca de la nueva molécula y está más polarizado y es más electronegativo, arrastra un protón de hidrógeno (Fig.4.8 (e)) para formar una molécula H₂O. En consecuencia, se observa la formación de un radical aniónico [CO₃]^{•-}. Uno de los dos átomos de oxígeno que formaban el doble enlace antes de la activación corresponde a un electrón no

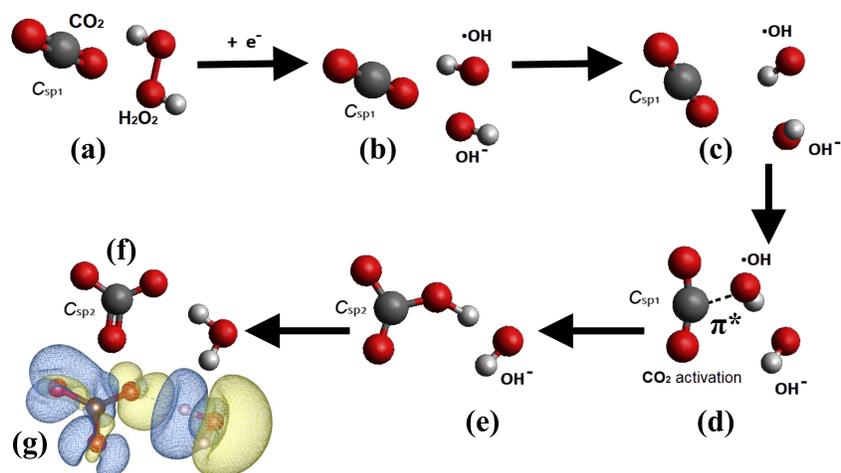


Fig. 4.8: Cálculo de relajación con una carga fijada en -1. (a). CO_2 y H_2O_2 moléculas. (b) Reducción del H_2O_2 en $\bullet\text{OH} + [\text{OH}]^-$. (c) Orientación del $\bullet\text{OH}$ para atacar la molécula de CO_2 . (d) Activación del CO_2 debido a la reducción del H_2O_2 por el electrón expulsado del fotocatalizador. (e) Hibridación del átomo central de carbono del CO_2 de sp_1 a sp_2 debido a la adición del radical $\bullet\text{OH}$. (f) Geometría final de la optimización. (g) Isosuperficie de la geometría final de la optimización CO_2 y H_2O_2 , que muestra regiones de ganancia de densidad de electrones (amarillo) y de pérdida de densidad de electrones (azul). Sugieren el ascenso del anión bicarbonato ($[\text{HCO}_3]^-$).

apareado, mientras que el oxígeno, que pertenecía al $\bullet\text{OH}$, permanece con un electrón extra (Fig. 4.8 (f)). Dado que esta molécula, se encuentra en un entorno en presencia de electrones en la banda de conducción del fotocatalizador, y también con protones H^+ ; la molécula de anión radical $\text{CO}_3\bullet^-$ correspondería al ion carbonato CO_3^{2-} , ion bicarbonato HCO_3^- y consecuentemente ácido carbónico H_2CO_3 . Los iones $[\text{H}]^+$ se consideran en el medio acuoso, a un pH de aproximadamente 3. En consecuencia, hay suficientes iones hidronio. Por lo tanto, se espera que la producción de las moléculas propuestas sea satisfactoria.

El cálculo de la transferencia de carga muestra las isosuperficies en las que, las regiones amarilla y azul representan la acumulación de densidad de electrones y el agotamiento de la densidad de electrones, respectivamente. Esto indica que la carga se transfiere de la región azul a la amarilla (ver Fig. 4.8 (g)). Por lo tanto, la unión del hidrógeno con el anión $[\text{OH}]^-$ transfirió su electrón a la molécula CO_3 , como un estado intermedio, presentado en la Fig. 4.8 (e). En conse-

cuencia, esto sugiere el ascenso del anión bicarbonato ($[\text{HCO}_3]^-$).

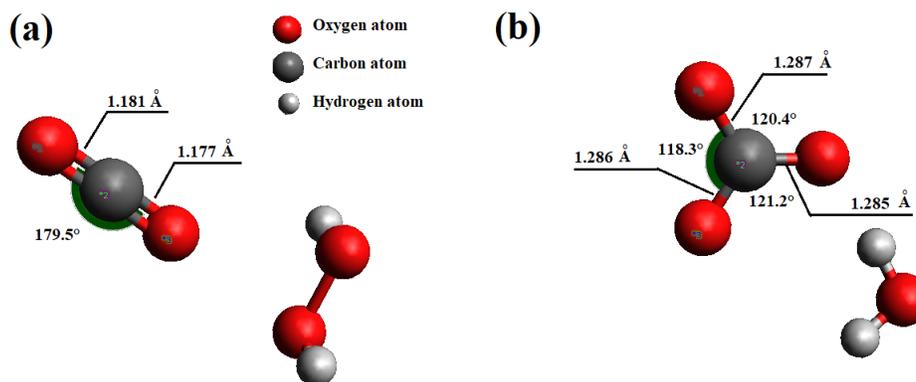
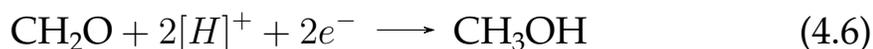
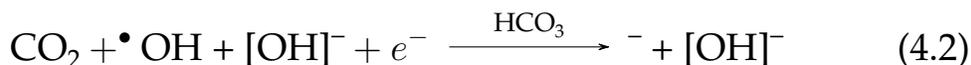
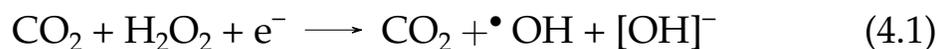


Fig. 4.9: Geometría y distancias de enlace de la molécula de CO_2 . (a) antes de la activación. (b) después de la activación.

4.5. Camino de mínima energía del CO_2 hacia compuestos orgánicos sobre la superficie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (110). Segundo modelo de aproximación.

La activación del CO_2 en la superficie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (110) se modeló sugiriendo el siguiente mecanismo de reacción (Ecuaciones 4.1 - 4.6):



El uso del método string muestra probables rutas de reacción en la superficie de energía potencial (PES) del sistema, en el que se estudiaron el ácido carbónico (H_2CO_3), el ácido fórmico ($\text{H}-\text{COOH}$), el formaldehído (CH_2O) y el metanol (CH_3OH) con base en el mecanismo propuesto. Las estructuras de menor energía de las especies se representan en la Fig. 4.10. Las imágenes de la Fig.4.10 (a)-(d) muestran las geometrías moleculares de los reactivos (CO_2 y H_2O_2), el ácido carbónico, el ácido fórmico y el formaldehído adsorbidos en el modelo de superficie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1 1 0), respectivamente. En todas las estructuras se considera la presencia de átomos de hidrógeno en la superficie de la hematita (1 1 0).

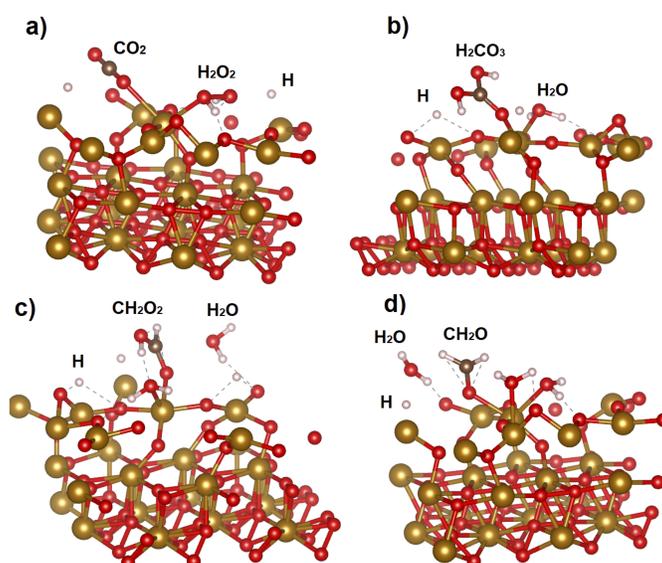


Fig. 4.10: Geometrías de mínima energía en la PES. a) geometría inicial $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$. b) ácido carbónico. c) ácido fórmico. d) formaldehído.

Como se ha dicho anteriormente, la activación del CO_2 se considera ampliamente a través de la reducción del CO_2 . En este trabajo, se propone un mecanismo de activación de CO_2 diferente. Dicha transformación se da como se describe a continuación.

Un electrón emitido por el catalizador, que en este caso proviene de la superficie de la hematita (1 1 0) reduce a la molécula de H_2O_2 (Fig.4.12 (b)), en lugar de la molécula de CO_2 . Se considera que esta reducción sea más probable debido a tres razones:

1. La molécula H_2O_2 es más inestable energéticamente que la molécula CO_2 , debido a que el CO_2 es un sistema con simetría lineal.

2. Según el cálculo de optimización con ambas moléculas en la superficie de la hematita (1 1 0), el análisis de la adsorción mostró que la molécula de H_2O_2 presentaba una distancia de enlace menor, con 2.03 Å a la superficie del cristal, y una energía de adsorción de -2.60 eV. y 3. El análisis del potencial redox (véase la Fig. 4.7) mostró que el mayor potencial redox de la molécula CO_2 , queda fuera del rango definido por el VBM y CBM de $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Esto es opuesto al caso del H_2O_2 , cuyo potencial redox se encuentra dentro de dicho rango. Como el H_2O_2 presenta una interacción más fuerte, una menor distancia a la superficie del cristal y un potencial redox que se ajusta finamente al potencial de la superficie del $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, es más probable que la molécula de este compuesto absorba el electrón emitido. Es decir, el electrón necesitará una energía menor para reducir la molécula de H_2O_2 que la necesaria para el sistema de CO_2 (según la primera aproximación).

El radical $\bullet\text{OH}$ generado podría atacar el doble enlace del dióxido de carbono, a través del orbital molecular π^* (Fig.4.12 (c)). Así, la activación de la molécula de CO_2 con el radical $\bullet\text{OH}$ y posteriormente con un e^- , daría lugar al ion bicarbonato ($[\text{HCO}_3]^-$) tal y como se presenta en la Ec. 4.2. Después, la interacción con 2 protones $[\text{H}]^+$, surgiría el ácido carbónico (Fig. 4.12 (d)).

La interacción de los orbitales moleculares se estudió con el análisis del orbital molecular más alto ocupado (HOMO), que se identificó como un orbital molecular formado por dos sub-orbitales atómicas $2p$; uno correspondiente a un carbono CO_2 y el otro correspondiente a un oxígeno del $\bullet\text{OH}$ (ver Fig. 4.11). La isosuperficie del HOMO reveló un orbital molecular π^* . Además, se realizó un cálculo de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) de acuerdo con la metodología descrita en la sección 4.6. Los puntos críticos de enlace se evaluaron con esta metodología para verificar teóricamente la relación $\text{CO}_2 / \bullet\text{OH}$. Este análisis se muestra en la Fig. 4.20 de dicha sección.

El siguiente paso de la reacción se representa en la Fig. 4.12 d) a f), donde el ácido carbónico reacciona con los pares $2e^- + 2[\text{H}]^+$ para formar ácido fórmico y una molécula de H_2O (de acuerdo con la Ec. 4.4. A partir de este paso, la transformación del CO_2 continúa por

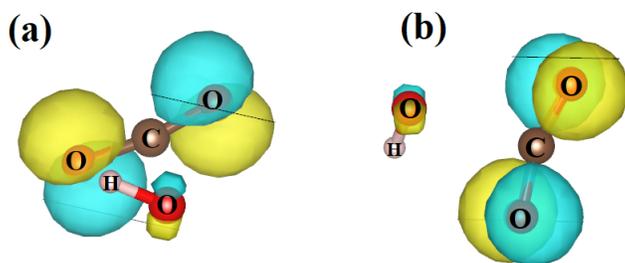


Fig. 4.11: Isosuperficie del HOMO en el segundo estado de transición correspondiente a la activación de CO_2 . Se observan los cuatro lóbulos característicos del orbital molecular π^* . (a) y (b) corresponden a diferentes perspectivas.

reducción. Antes de este paso, el carbono central de la molécula de ácido carbónico mantenía el estado de oxidación +4 como en el CO_2 . En el ácido fórmico ($H-COOH$), el estado de oxidación del carbono central corresponde a +2. En consecuencia, el ácido fórmico con la presencia del par $2e^- + 2[H]^+$ se transforma en formaldehído y en una molécula de H_2O , como se muestra en la Fig. 4.12 en (f) a (h). Aquí, el carbono central del formaldehído presenta un estado de oxidación 0, que también corresponde a una reacción de reducción.

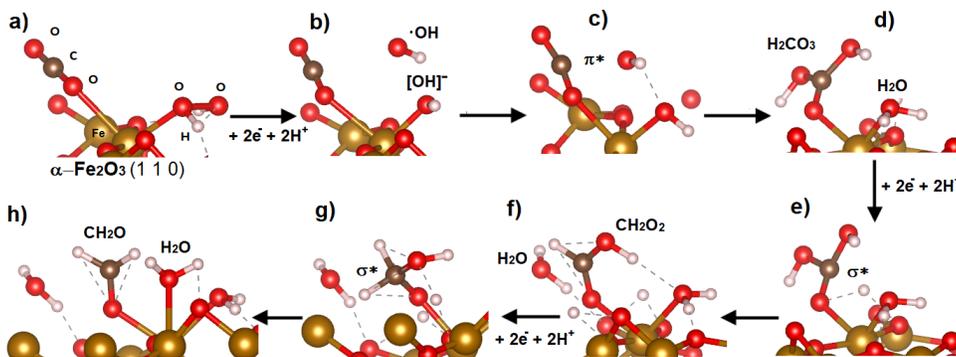


Fig. 4.12: Principales pasos del cálculo String de la transformación del $CO_2 + H_2O_2$ a formaldehído (CH_2O)

Los cálculos de CI-String se utilizaron para buscar estructuras de estados de transición (TS por sus siglas en inglés) correspondientes a los puntos de silla en la PES. El primer paso (transformación de CO_2 en ácido carbónico) presenta dos TS principales. El primer paso corresponde a la reducción del peróxido de hidrógeno (ver Fig. 4.12 (b)), que es inducida por el electrón emitido por el cristal de hematita

(1 1 0) para generar el radical $\bullet\text{OH}$ y el anión $[\text{OH}]^-$. El segundo TS está relacionado con la activación del CO_2 (ver Fig. 4.12 (c)) a través del ataque del radical $\bullet\text{OH}$. Finalmente, a través de otro e^- y $2[\text{H}]^+$, se forman el ion bicarbonato ($[\text{HCO}_3]^-$) y el ácido carbónico (H_2CO_3); respectivamente, con H_2O como subproducto (Ec. 4.2). El segundo y tercer paso, ambos presentan un TS principal, correspondiente a la activación de H_2CO_3 y $\text{H}-\text{COOH}$. Esto está relacionado con la reducción de dichas moléculas por el electrón que además con un protón $[\text{H}]^+$, se transforma en el siguiente producto intermedio en la ruta de reacción. Dichos TS fueron analizados mediante un cálculo de transferencia de carga, para validar la actividad fotocatalítica y la movilización de electrones desde la superficie $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ a los intermedios. Estas isosuperficies se muestran en la Fig. 4.14.

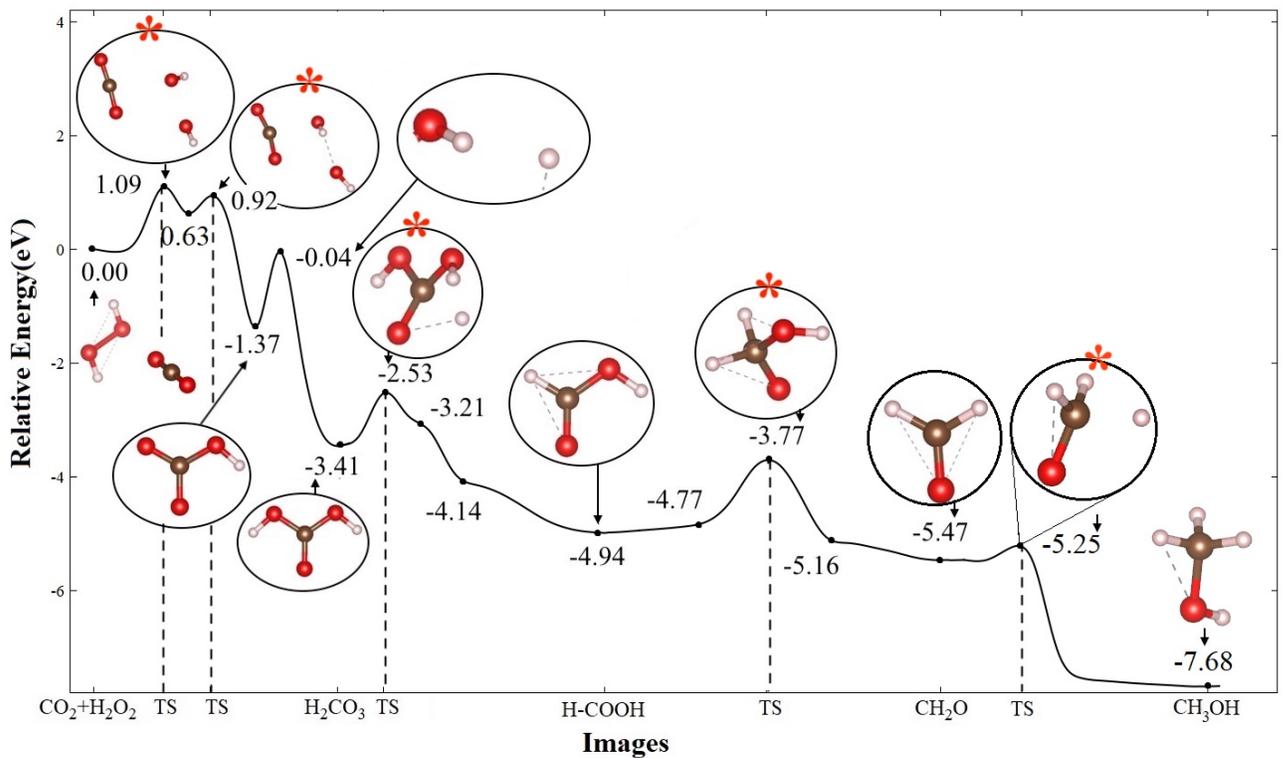


Fig. 4.13: Gráfico de energía relativa para las energías de la ruta de reacción. La imagen con energía -1.37 es un mínimo local y corresponde al anión bicarbonato ($[\text{HCO}_3]^-$). La imagen con energía -0.04 corresponde al movimiento del hidrógeno hacia el anión OH^- para formar la molécula H_2O . Los estados de transición están marcados con un asterisco rojo.

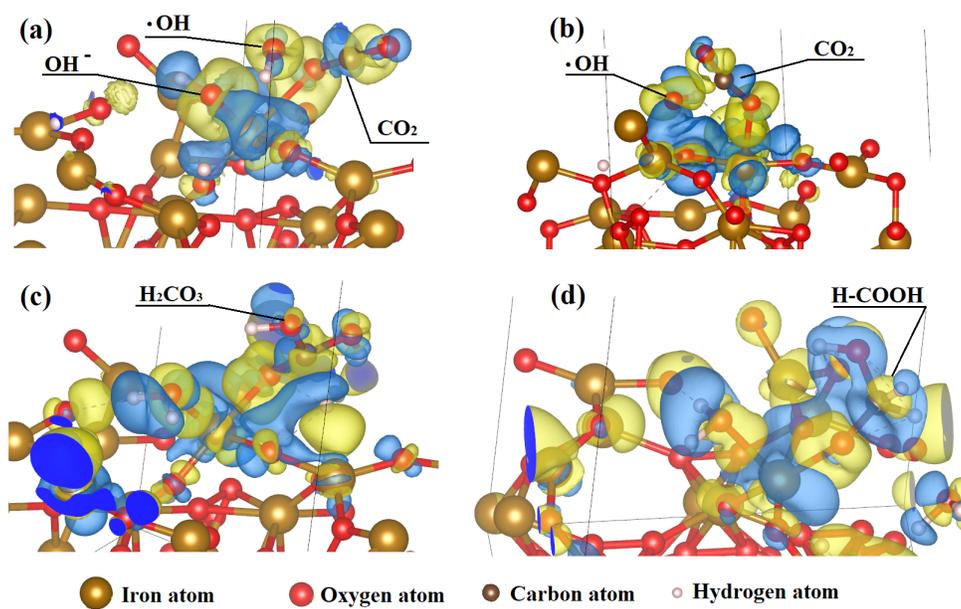


Fig. 4.14: Isosuperficies de las regiones de transferencia de carga. Las regiones azules corresponden a sitios donde la densidad de electrones disminuyó, y las zonas amarillas son regiones donde la densidad de electrones se transfirió. (a) Isosuperficie del primer estado de transición correspondiente a la reducción de H_2O_2 en radical $\cdot\text{OH}$ y anión $[\text{OH}]^-$. (b) Isosuperficie del segundo estado de transición correspondiente a la activación de CO_2 por el radical $\cdot\text{OH}$. (c) Isosuperficie del tercer estado de transición correspondiente a la activación del H_2CO_3 . (d) Isosuperficie del cuarto estado de transición correspondiente a la activación del $\text{H} - \text{COOH}$.

La Fig. 4.13 muestra el gráfico de energía relativa de la ruta de reacción. Las energías de activación para las trayectorias de reacción se enumeran en la tabla 4.4, donde se puede observar que la energía de reacción (ΔE) es negativa para todos los pasos, lo que indica que la reacción se dirige a un estado de menor energía para cada paso. La imagen (paso) con la energía relativa de -0.04 eV en la Fig. 4.13, corresponde a la interacción de un de un $[H]^+$ y el anión $[OH]^-$ para formar la molécula de agua. Este TS aparente con una barrera de energía relativamente alta (-1.33 eV) se debe a que el hidrógeno más cercano adsorbido en la superficie de la hematita quedó lejos del anión $[OH]^-$. Por lo tanto, no se considera un TS en la reacción. Además, la formación de una molécula de agua con un $[H]^+$ y un $[OH]^-$ no representa una TS ni una barrera energética, como demuestran los siguientes pasos de la reacción en los que también se forma agua como subproducto.

Tabla 4.4: Barreras energéticas y energías de reacción para el mecanismo de transformación del CO_2 sobre la superficie α - Fe_2O_3 (1 1 0)

Reacción	Energía de activación (eV)	Energía de reacción (eV)
$H_2O_2 \rightarrow \bullet OH + [OH]^-$	1.09	NA
$CO_2 \rightarrow H_2CO_3$	0.29	-3.41
$H_2CO_3 \rightarrow H-COOH$	0.88	-1.53
$H-COOH \rightarrow CH_2O$	1.17	-0.53
$CH_2O \rightarrow CH_3OH$	0.22	-2.21

Las energías de adsorción ($E_{adsorption}$) se muestran en la Tabla 4.5, en la que la energía de adsorción más baja pertenece a H_2O_2 con -2.59 eV, seguida de la de H_2CO_3 , $H-COOH$, CO_2 y CH_2O con -2.31, -1.50, -1.35 y -0.71 eV, respectivamente. Sus distancias a la superficie $\alpha - Fe_2O_3$ (1 1 0) ($D_{surface}$) también se enumeran en la Tabla 4.5. Las representaciones moleculares correspondientes se presentan en las figuras 4.16 y 4.17. Las energías de adsorción y los cálculos de la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) [115] revelaron que todos los adsorbatos (H_2O_2 , CO_2 , H_2CO_3 , $H-COOH$ y CH_2O) presentan una interacción intermolecular. De acuerdo con el formalismo QTAIM, revelamos las propiedades topológicas de la unión de los adsorbatos, como el Laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla_{rho_b}^2$) y la densidad de energía total (H_b) en los puntos críticos de enla-

ce (BCP). Cuando $\nabla_{\rho_b}^2 > 0$ y/o $H_b > 0$; y el ρ_b es pequeño, el tipo de enlace es una atracción de capa cerrada, y todos los BCP de los adsorbatos muestran tales valores. Es de esperar que los adsorbatos presenten interacciones de capa cerrada con la superficie de la hematita. Esto se presenta en la Fig. 4.7. Además, la presencia del catalizador $\alpha - Fe_2O_3$ es favorable para el desarrollo de la reacción.

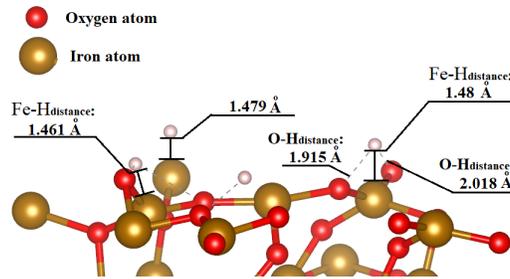


Fig. 4.15: Distancias del hidrógeno a la superficie $\alpha - Fe_2O_3$. Todas las demás moléculas se han omitido por motivos de visualización

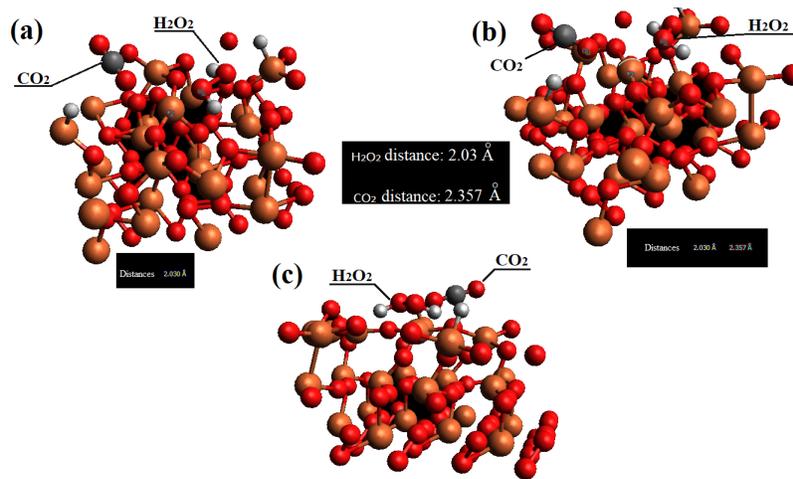


Fig. 4.16: Diferentes vistas de las moléculas de CO_2 y H_2O_2 adsorbidas en la superficie $\alpha - Fe_2O_3$. Se puede observar que las distancias de interacción y la molécula de H_2O_2 presentan una posición más cercana a la superficie $\alpha - Fe_2O_3$ con respecto a la molécula de CO_2 .

El último paso de la reacción global (ver Ec. 4.6) se realizó partiendo de la molécula de formaldehído e interactuando con dos protones ($2[H]^+$) y dos electrones ($2e^-$), que están disponibles en la superficie del catalizador y unidos a los átomos de Fe (ver Fig. 4.17). Los cálculos String revelaron la interacción de los átomos de hidrógeno

con la molécula de formaldehído. Es decir, el estado de transición de este paso muestra una atracción electrostática, posiblemente del tipo vdW entre uno de los iones de hidrógeno y el carbono central. También se produjo un fenómeno análogo con el átomo de oxígeno del formaldehído original y el segundo hidrógeno (véase también la Fig.4.18).

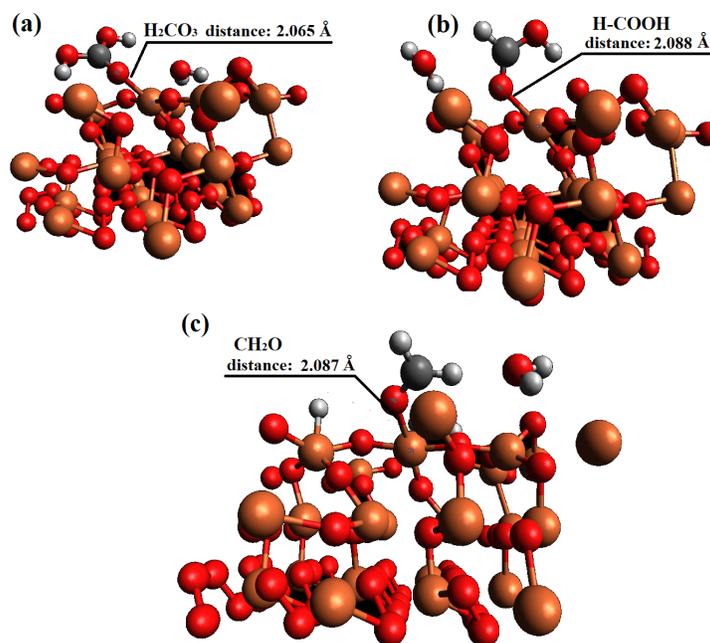


Fig. 4.17: Geometrías de las moléculas de interés en la propuesta de ruta de reacción, adsorbidas en la superficie $\alpha-Fe_2O_3$. (a) H_2CO_3 adsorbida. (b) $H - COOH$ adsorbido y (c) CH_2O adsorbido. En todos los casos se presentan las distancias de interacción.

Cabe mencionar que estas interacciones están íntimamente mediadas por una transferencia de carga procedente de la superficie $\alpha-Fe_2O_3$ (1 1 0) a los intermediarios orgánicos. Esto se pone de manifiesto en las isosuperficies representadas en la Fig. 4.19. En particular, los cortes 2D de la Fig. 4.19 (b) revelan una diferencia de carga electrónica entre la superficie del catalizador y las moléculas de interés, que sin duda induce una interacción entre la fracción orgánica y la superficie del catalizador. Este comportamiento permite que la fracción orgánica permanezca firmemente unida a la superficie durante toda la reacción.

La acumulación electrónica también se observa en la configuración de los productos, en la que se encontró la formación de CH_3OH

(metanol). Un exceso de carga está presente en la interfase del catalizador, que también induce la adsorción del producto a la superficie. En consecuencia, el papel desempeñado por el catalizador durante la reacción es predominante para permitir la formación de metanol.

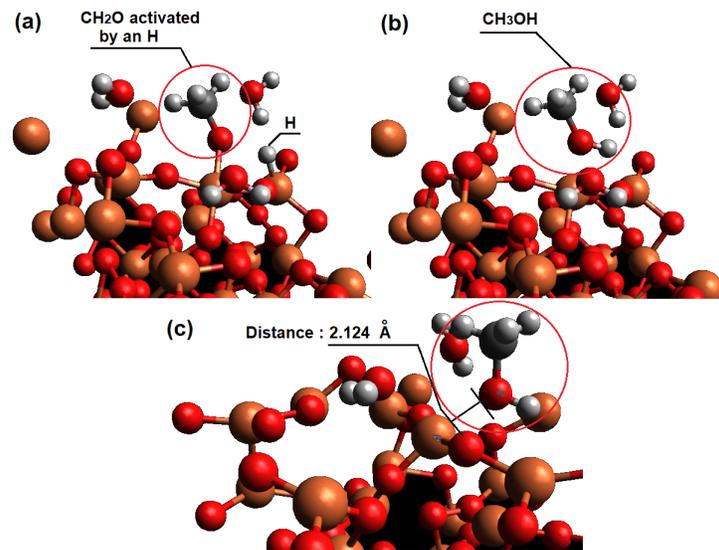


Fig. 4.18: (a) Paso previo a la hidrogenación del átomo de oxígeno. (b) hidrogenación del oxígeno para formar el metanol. (c) geometría final del metanol en la superficie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1 1 0).

La estructura principal del metanol permaneció adsorbida a la superficie con una distancia de enlace de 2.124 Å, y con una energía de enlace correspondiente de -0.674 eV. De acuerdo con los resultados del AIM, esta interacción corresponde a una atracción vdW. Esta débil unión permite una fácil disposición del metanol para su posible utilización como combustible y materia prima para la industria química y petroquímica. La estabilidad del catalizador está prácticamente intacta durante toda la ruta de reacción, ya que no se alteran las distancias de enlace dentro de la estructura cristalina de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esto podría interpretarse como una mayor capacidad del catalizador para permanecer dentro de la misma morfología durante la reacción. Esto también puede interpretarse experimentalmente como una característica ecológica con estabilidad constante del catalizador para ser reutilizado en otros procesos de reacción.

El mecanismo teórico también se validó con la preparación de un

montaje experimental en el que se utilizó un prototipo de fotoreactor tubular (ver Fig. 3.2).

Tabla 4.5: Energías de adsorción (E_{m1ads}) y distancia a la superficie $\alpha - Fe_2O_3$ (110) ($D_{surface}$) de los compuestos de interés. Obsérvese que E_{m1ads} se define en la Ec. 3.1

Molécula	E_{m1ads} (eV)	$D_{surface}$ (Å)
CO ₂	-1.348	2.357
H ₂ O ₂	-2.594	2.030
H ₂ CO ₃	-2.314	2.065
H-COOH	-1.502	2.088
CH ₂ O	-0.712	2.087
CH ₃ OH	-0.674	2.124

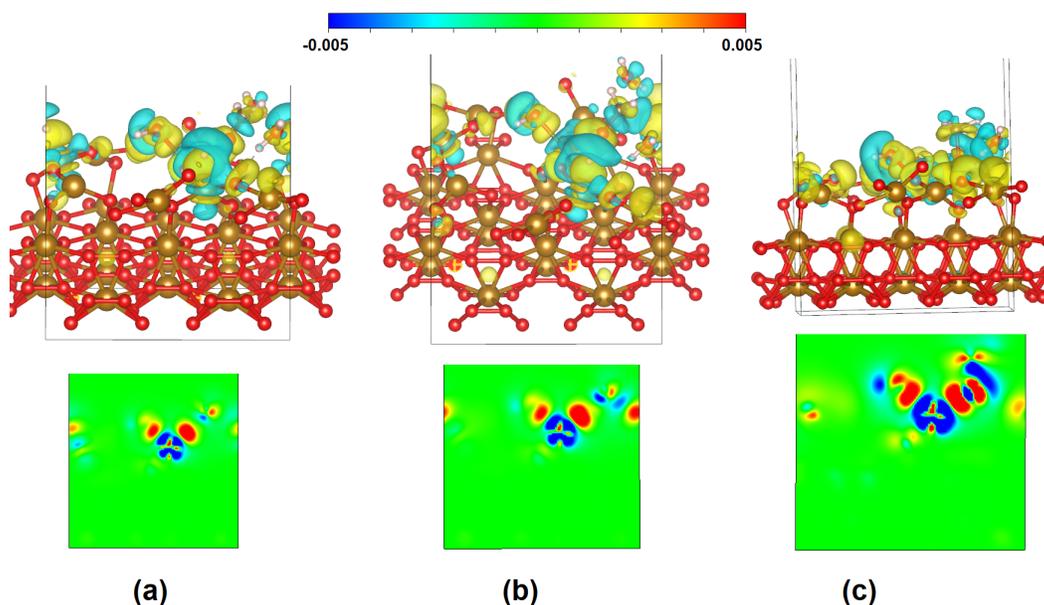


Fig. 4.19: Celda unitaria y cortes de isosuperficie 2D del último paso de la ruta de reacción. Las isosuperficies corresponden a la diferencia de densidad de electrones. (a) reactivos, (b) TS del formaldehído a metanol y (c) producto final (metanol). Las regiones azules de los cortes 2D representan los sitios de los que salió la carga electrónica, mientras que las regiones rojas/naranjas representan los sitios a los que se transfirió.

4.6. QTAIM analysis

La Fig. 4.20 muestra la topología BCP de la activación del CO₂, por el radical $\bullet OH$. El BCP de interés está etiquetado como **3**, que

corresponde al punto de interacción en el que el radical $\bullet\text{OH}$ se une a la molécula de CO_2 . Dicha interacción se confirma teóricamente en la Figura 4.11 a través del HOMO obtenido del cálculo ADF. π corresponde al orbital de enlace y π^* al orbital de antienlace. La Fig. 4.11 muestra que hay un enlace tipo π^* en la molécula de CO_2 que interactúa con la fracción del $\bullet\text{OH}$.

La tabla 4.6 de este material enumera los parámetros BCP para caracterizar el tipo de enlace. Los valores $\nabla_{\rho_b}^2$ y H_b del BCP 1, 2 y 4 son < 0 , lo que significa que el BCP corresponde a un enlace covalente [115]. El BCP 3 muestra $\nabla_{\rho_b}^2 > 0$, lo que corresponde a una interacción de tipo iónico. Los valores de la Tabla 4.6 y la Tabla 4.7 se obtuvieron con los códigos computacionales ADF [77] y TURBOMOLE [116], respectivamente.

Tabla 4.6: Valores de los parámetros para caracterizar el BCP de la topología presentada en la Fig. 4.20

# BCP	ρ_b	$\nabla_{\rho_b}^2$	G_b	H_b
1	0.44858	-0.31084	0.70295	-0.78066
2	0.42323	-0.48971	0.60338	-0.72581
3	0.03585	0.13555	0.03378	0.00010
4	0.32289	-1.68993	0.15468	-0.57716

Tabla 4.7: Valores de los parámetros para caracterizar los BCP's marcados en la topología presentada en la Fig. 4.21 de los adsorbatos de interés en la superficie $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (1 1 0).

# BCP	ρ_b	$\nabla_{\rho_b}^2$	H_b	H_b/ρ_b
1	-	-	-	-
2	0.05677	0.28780	0.08071	1.42171
3	0.07443	0.36892	0.10796	1.45052
4	0.05268	0.21617	0.06248	1.18595
5	0.03754	0.27439	0.05683	1.51371
6	0.07522	0.43612	0.10398	1.38225
7	0.05507	0.33091	0.07711	1.4000

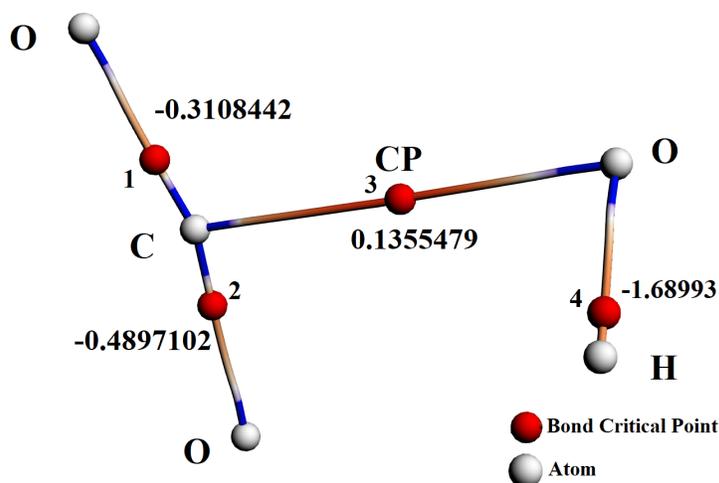


Fig. 4.20: Topología de los puntos críticos de la activación de CO_2 , resultante del cálculo QTAIM. Los BCP son las pequeñas esferas rojas. El Laplaciano (∇_ρ) de los valores de densidad se da en cada BCP.

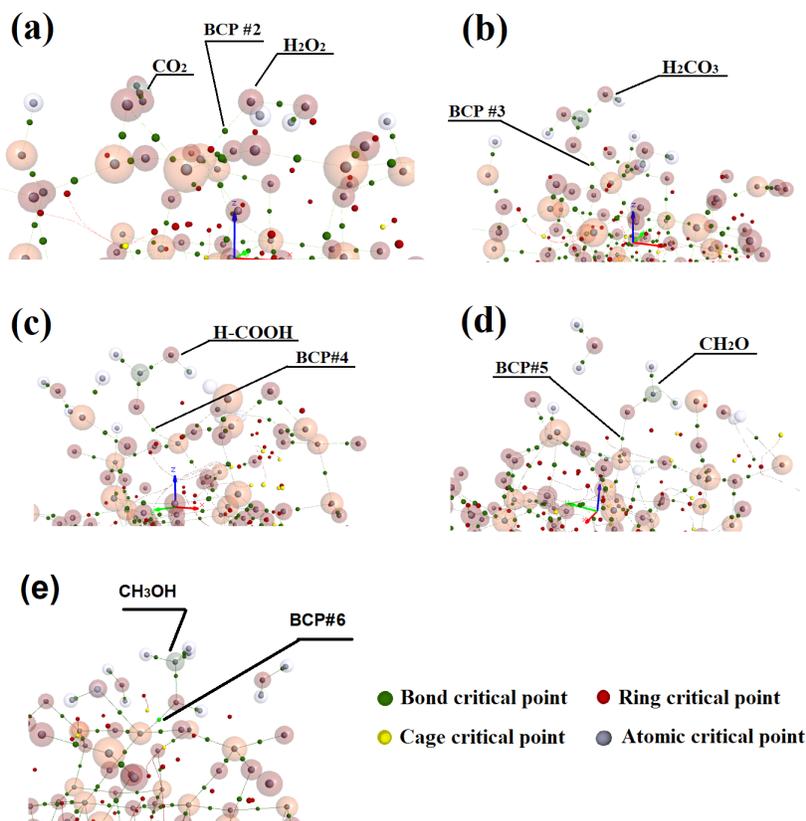


Fig. 4.21: Topología de los puntos críticos de las moléculas de interés adsorbidas en la superficie $\alpha-Fe_2O_3$. (a) CO_2 en la superficie $\alpha-Fe_2O_3$. (b) H_2CO_3 en la superficie $\alpha-Fe_2O_3$. (c) $H - COOH$ en la superficie $\alpha-Fe_2O_3$ y (d) CH_2O en la superficie $\alpha-Fe_2O_3$. Los BCP de interés están marcados y numerados.

4.7. Evidencia experimental del modelado teórico

Se diseñó un reactor de acuerdo con la descripción dada en la sección 3.4, Fig.3.2. La muestra para la fotocatalisis en el reactor se preparó como sigue. En un vaso de precipitado de 2 L, se vertieron 1000 ml de agua desionizada más 250 ml de la sal precursora de sulfato ferroso 0.005 M (FeSO_4). En un segundo vaso se mezclaron 1240 ml de agua desionizada y 10 ml de peróxido de hidrógeno. Finalmente, en la preparación de la suspensión de nanopartículas de Fe_2O_3 , la sal diluida de FeSO_4 se mantiene en agitación y a esta mezcla se agrega la solución diluida de H_2O_2 . El pH se ajustó a 2.9. El volumen final de la suspensión fue de 2.5 litros.

El reactor se montó como se muestra en la Fig. 3.2 y se llenó con 2 L de la mezcla para iniciar una recirculación continua con la bomba peristáltica. El CO_2 se inyectó inmediatamente a un ritmo de 5 ml/h durante 7 días para saturar la mezcla con CO_2 . Como se ha sugerido anteriormente por los cálculos teóricos, se espera que el CO_2 reaccione con el radical $\bullet\text{OH}$ generado por la descomposición del H_2O_2 , debido al electrón emitido por la interacción de la luz con las nanopartículas del fotocatalizador en la mezcla. Esto desencadena la reacción descrita por las ecuaciones 4.1 - 4.6.

Posteriormente, se mantuvo estático y bajo iluminación durante 4 días más, con el objetivo de precipitar las nanopartículas. Durante el tiempo que se mantuvo estático, se observó que las nanopartículas comenzaron a aglomerarse y precipitar en el fondo del reactor. Como paso final, se abrió la válvula para tomar una muestra del producto, que era transparente a la vista (Fig. 3.2(c)).

Una vez completada la reacción, se detectó la formación de metanol y ácido fórmico mediante la realización de una caracterización por FTIR sobre el producto final obtenido con el reactor. Tal caracterización del espectro IR se realizó utilizando una celda PIKE DRIFTS con ventanas de ZnSe acoplada a un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS50 con un detector MCT/A. Los espectros de absorbancia se obtuvieron recogiendo 64 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} . Se recogió una alícuota del proceso de foto-transformación del CO_2 y se depositó en un espejo antes de la recogida del espectro. Los re-

sultados se representan en la Fig. 4.22.

El espectro infrarrojo del producto fotocatalítico final se obtuvo mediante espectroscopia DRIFT. La figura 4.22 muestra el espectro del producto. La vibración observada entre 1200 y 1000 cm^{-1} es el modo de estiramiento característico de C-O [117], lo que indica que el CO_2 se descompuso en el proceso fotocatalítico. Este modo vibracional se observa en los dos productos propuestos (ácido fórmico y metanol) [117], [118].

La principal diferencia entre el espectro vibracional del ácido fórmico y del metanol es el modo de estiramiento C=O, que se observa entre 1650 y 1800 cm^{-1} en el espectro del ácido fórmico. Este modo de estiramiento podría estar proyectado por la banda ancha observada entre 1750 y 2250 cm^{-1} en la Fig. 4.22, mostrando que ambos productos podrían ser obtenidos mediante la reacción, lo que está en total acuerdo con nuestro modelado teórico. Además, se observan tres bandas anchas a 3600, 2700 y 1400 cm^{-1} . La primera banda puede atribuirse al modo de estiramiento O-H del agua y el metanol, mientras que la otra puede dirigirse al modo vibracional CH_3 del metanol [117].

Como comentario final, estos resultados ciertamente evidencian que la formación de metanol se obtiene de acuerdo a las rutas de reacción teóricas propuestas con los cálculos realizados de primeros principios.

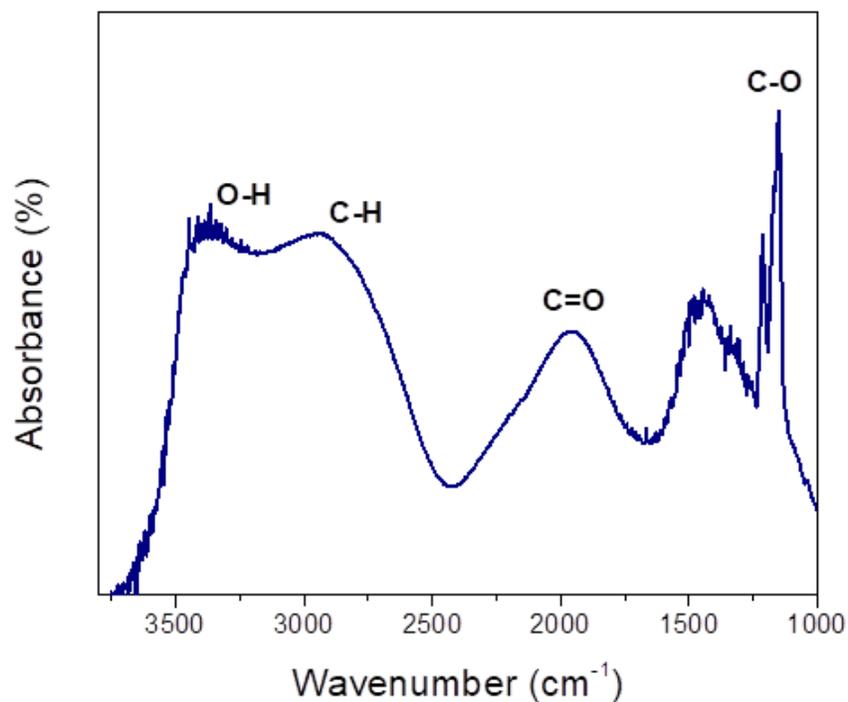


Fig. 4.22: Espectro infrarrojo del producto fotocatalítico final obtenido por espectroscopia DRIFT. La vibración observada entre 1200 y 1000 cm^{-1} es el modo de estiramiento característico de C-O, lo que indica que el CO_2 se transformó en el proceso fotocatalítico. El modo de estiramiento C=O observado entre 1650 y 1800 cm^{-1} se debe al espectro del ácido fórmico, este modo de estiramiento podría ser proyectado por la banda observada entre 1750 y 2250 cm^{-1} . Se observan tres bandas anchas 3600, 2700 y 1400 cm^{-1} , la primera puede atribuirse al modo de estiramiento O-H del agua y el metanol, y las otras dos al modo vibracional del CH_3 .

4.7.1. Cromatografía de líquidos

Se realizó también una caracterización por cromatografía a una muestra de la reacción arriba descrita, que apartir de ahora llamaremos muestra M1 y a otras dos muestras que con base en la ruta de reacción propuesta en las ecuaciones 4.1 - 4.6 de la sección 4.5 se prepararon para comenzar la reacción a partir de la ecuación 4.3, donde ya se ha formado el ión bicarbonato $[\text{HCO}_3]^-$. Tales experimentos se realizaron con las siguientes condiciones:

En dos vasos de precitpitado de 1 L, se agregó 500 ml de agua desionizada. Se colocaron ambos vasos en una parrilla de agitación a 850 rpm y se agregó en ambos vasos partículas de hematita al 1.25×10^{-3} M y se ajustó el pH a 2.8 con ácido sulfúrico. Posteriormente, se agregó a las muestras NaHCO_3 , a uno de los vasos 0.002 M (a la que llamaremos muestra M2) y al vaso restante 0.004 M (a la que llamaremos muestra M3). Se irradiaron las muestras con luz blanca mediante una lámpara DULUX EL MICRO TWIST 13W/865. El pH registrado posterior a haber agregado la sal de bicarbonato fue de 6.36 y 7.5 para la muestra M2 y M3 respectivamente.

Se detectó mediante cromatografía de líquidos la presencia de ácido fórmico en la muestra M1 (Fig.4.23), además de la presencia del ácido oxálico. En las muestras M2 y M3 no se encontró presencia de ácido fórmico, sin embargo la curva perteneciente a la retención del ácido oxálico se mostró con mayor amplitud en las muestras M2 y M3 (Fig. 4.24), lo cual indica una mayor producción de ácido oxálico que la muestra M1. Se muestra la tabla 4.8 con la producción de ácido oxálico calculada a partir del área bajo la curva de la señales de los cromatogramas. El equipo utilizado fue un Thermo Scientific Ultimate 3000 con una columna agilrny Hi-plex de intercambio iónico a temperatura ambiente.

Tabla 4.8: Condiciones y producción de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ en las muestras analizadas

Muestra	NaHCO_3 (mol/L)	pH	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (mol/L)	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (mg/L)
M1	No medido	2.8	7.3×10^{-5}	6.6
M2	0.002	2.8 \rightarrow 6.3	3.24×10^{-4}	29.2
M3	0.004	2.8 \rightarrow 7.5	1.68×10^{-4}	15.2

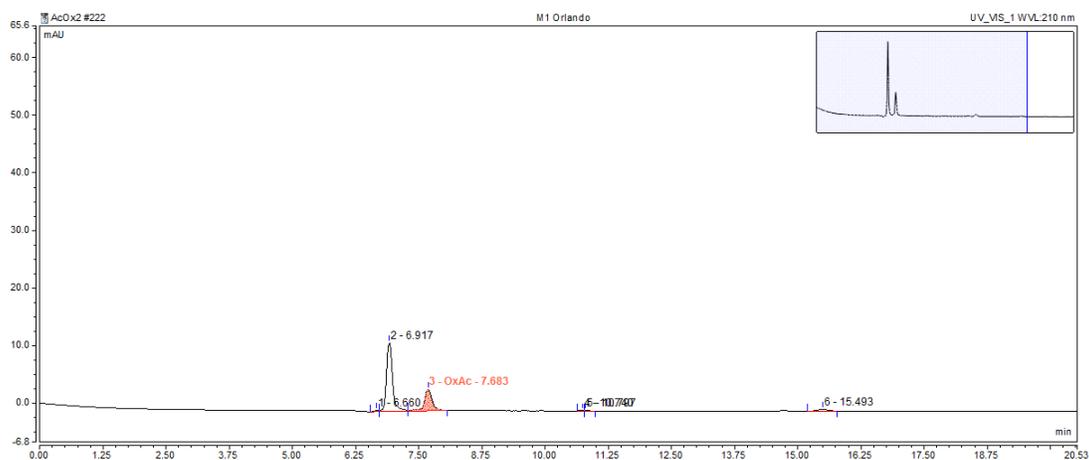


Fig. 4.23: Cromatograma de la muestra M1. La primera señal corresponde a la retención del ácido fórmico, mientras que la señal más pequeña corresponde a la retención del ácido oxálico.

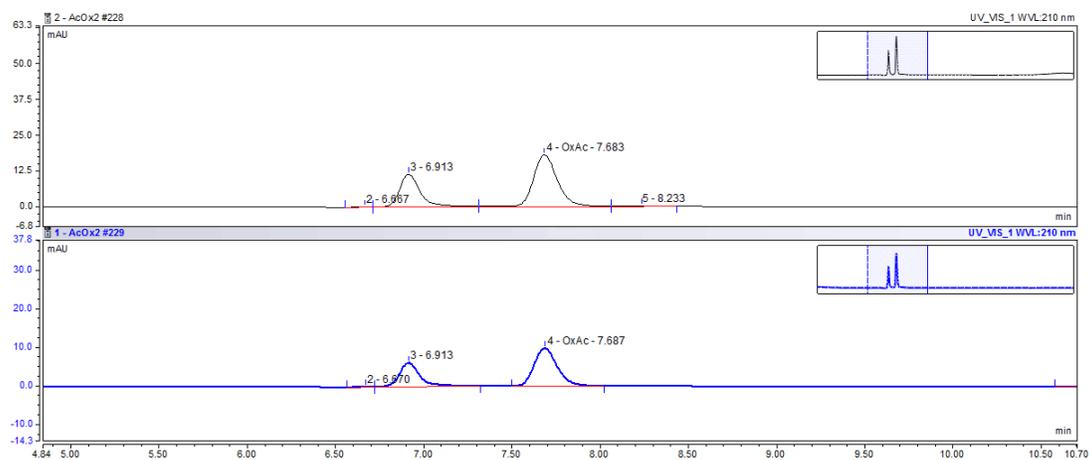


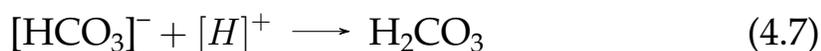
Fig. 4.24: Cromatogramas de las muestra M2 y M3 (superior e inferior respectivamente).

4.7.2. Ruta propuesta para llegar al ácido oxálico como producto final

Como se mencionó en la sección anterior, a partir de los resultados de la cromatografía se observó que en la muestra M1, hay presencia de ácido fórmico, lo cual valida la ruta propuesta en el trabajo que se publicó [1]. Se reveló también que en las tres muestras hay presencia de ácido oxálico, siendo la muestra M1 la que presenta aparentemente una menor concentración de dicho compuesto, y las muestras M2 y M3 se observó una concentración más evidente que en M1 (de acuerdo a los cromatogramas). En las muestras M2 y M3 no se registró presencia del ácido fórmico, esto puede ser por el pH de estas muestras que subió a aproximadamente 8, debido a la presencia del bicarbonato de sodio.

Al subir el pH a ≈ 8 , la concentración de iones hidronio ($[H_3O]^+$) disminuyó. Debido a lo anterior la reacción siguió un camino distinto al propuesto en las ecuaciones 4.3 - 4.6, muy probablemente siguió un ruta donde se necesite una menor cantidad de protones $[H]^+$ (provenientes del ión hidronio), llevando la reacción hacia el ácido oxálico.

Con base en el análisis arriba descrito, se propuso una nueva ruta de reacción para llegar al ácido oxálico:



La reacción se modelará a partir de la ecuación 4.8, ya que al agregar los iones bicarbonato, se encontrarán en un principio con un medio ácido y estará hidrogenado, formando así el ácido carbónico, como se demostró teóricamente en el trabajo reportado previamente [1].

La incorporación del bicarbonato de sodio, al disociarse en su ión bicarbonato $[HCO_3]^-$ y su conjugado Na^+ , aumenta el pH mientras va transformándose en H_2CO_3 , sin embargo, mientras esto sucede,

habrá una reacción de equilibrio $[\text{HCO}_3]^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ mientras el pH sea < 7 , por lo que es probable que la reacción siga la ruta propuesta por las ecuaciones 4.7 - 4.9. Mientras va aumentando el pH, la reacción se va haciendo más lenta y al haber una concentración baja de iones $[\text{H}]^+$ e igual o mayor concentración de iones $[\text{HCO}_3]^-$, se espera que la reacción siga dichas ecuaciones propuestas, ya que la relación de $[\text{HCO}_3]^-$ y $[\text{H}]^+$ es uno a uno, a diferencia de la reacción para formar ácido fórmico que necesita 2 veces más protones $[\text{H}]^+$. Finalmente, obteniendo el ácido oxálico llega la reacción a un estado de equilibrio, siendo el reactivo limitante los protones $[\text{H}]^+$ y quedando en 'exceso' iones de bicarbonato lo que explica el aumento del pH. Esta hipótesis se validará, reforzará o en su defecto, se corregirá con base en los resultados de los cálculos que se están realizando de la búsqueda para encontrar la ruta de mínima energía y los estados de transición para llegar del bicarbonato al ácido oxálico.

4.8. Potencial redox de la tenorita

4.8.1. Estructura de bandas y densidad de estados

Se analizó la estructura electrónica para evaluar el comportamiento electrónico de la tenorita. La estructura de bandas y la densidad de estados (DOS) de la tenorita en bulk se representan en la Fig. 4.25 (a) y (b) respectivamente. La estructura de bandas revela dos huecos de banda. Una brecha de banda directa de 1.24 eV en el punto gamma, y una brecha indirecta de 1.03 eV desde el punto Y2 hasta el punto gamma. Dichos valores están acorde con el gap óptico experimental directo (≈ 1.18 eV) e indirecto (≈ 0.96 eV) medido por reflectancia difusa. En la DOS (Fig. 4.25 (b)) se puede apreciar el estado antiferromagnético del CuO.

Como se puede observar, la Fig. 4.25 (c) muestra la naturaleza del band gap del CuO, y muestra los estados de la banda de valencia formados por una hibridación de los orbitales O_{2p} (púrpura) y Cu_{3d} (naranja), sin embargo, los orbitales O_{2p} son predominantes en los estados de valencia. Además, los estados de conducción están dominados por un pequeño estado de densidad correspondiente a los

orbitales O_{2p} (púrpura) y Cu_{3p} (azul) en menor proporción.

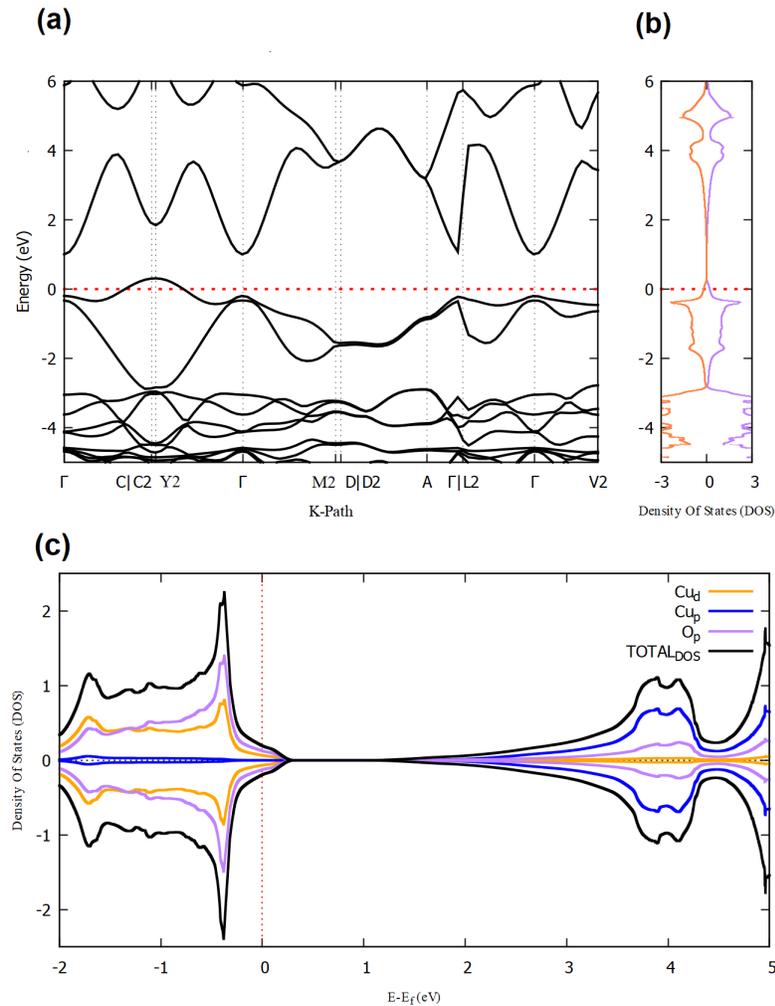


Fig. 4.25: (a) Estructura de bandas (la línea roja marcada es la energía del nivel de Fermi), (b) densidad de estados (DOS) y (c) densidad de estados proyectada (PDOS) de la tenorita.

4.8.2. Función de trabajo y potencial redox

El potencial electrostático simulado se aplicó a la superficie de la tenorita (1 1 0) y se calculó con correcciones de Hubbard y un dipolo (véase la Fig. 4.26). El potencial de vacío en el lado del Cu (CuV_{∞}) es de 6.33 eV, mientras que el potencial de vacío en el lado del O (OV_{∞}) es de 8.36 eV. La energía en el nivel de Fermi (E_F) asciende a 3.51 eV, por lo que el valor de la función de trabajo (Φ) que se calculó de

acuerdo con la Ec. 3.3 para la superficie de CuO (1 1 0) en la cara con terminación en Cu es de 4.81 eV.

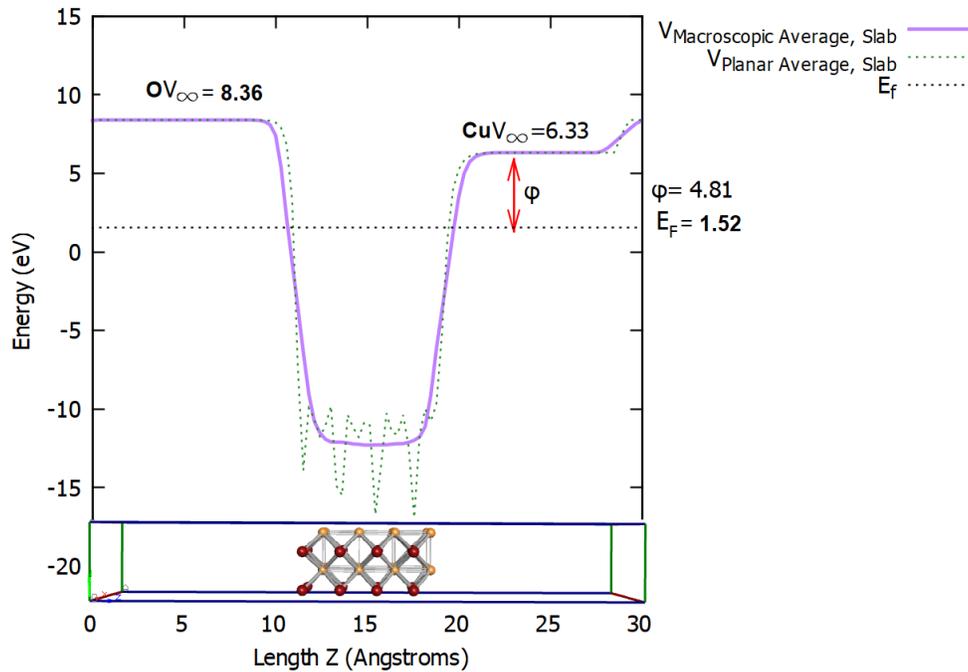


Fig. 4.26: Potencial simulado con dipolo corregido en la dirección 'Z' para calcular la función de trabajo Φ (marcada con flechas rojas) de la superficie de tenorita (1 1 0) (en la parte inferior del gráfico se muestra la celda unitaria utilizada para el cálculo). OV_{∞} y CuV_{∞} corresponden al potencial de vacío en las caras de terminación del O y del Cu respectivamente. E_F es la energía en el nivel de Fermi.

Finalmente, los potenciales redox de la tenorita comparados con los de la hematita y productos de interés se muestran en la Fig. 4.27. En dicha tabla se aprecia una selectividad por parte de la tenorita posiblemente hacia el metanol y principalmente hacia el metano.

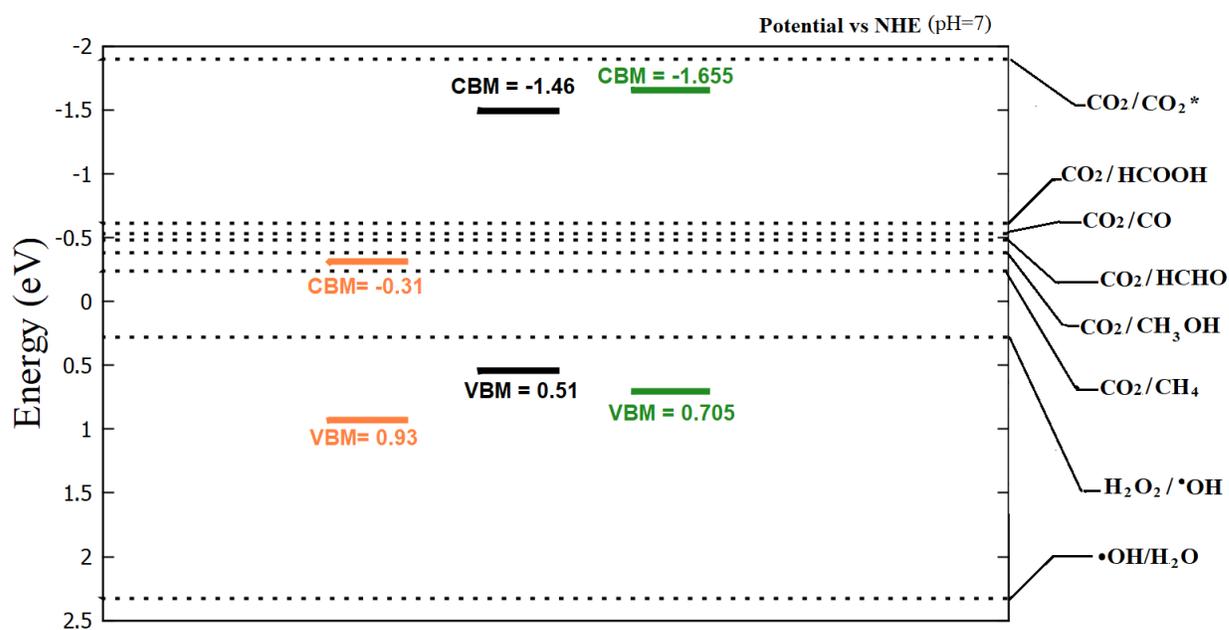


Fig. 4.27: Potencial redox de las moléculas de interés, la tenorita (naranja), la hematita romboidal (negro) y la hexagonal (verde).

Capítulo 5

Conclusiones

5.1. Conclusiones

Basándose en los resultados obtenidos teórica y experimentalmente, se pueden concluir los siguientes puntos.

1. Las propiedades de la estructura electrónica del semiconductor $\alpha - Fe_2O_3$ encontradas por DFT+ U + J en una configuración de espín polarizado muestra una buena precisión con respecto a las propiedades ópticas y electrónicas observadas experimentalmente en las nano-partículas obtenidas por el método descrito en la sección 3.4.

2. La ruta de reacción propuesta es factible como se ha demostrado teóricamente mediante cálculos de primeros principios.

3. Se ha propuesto satisfactoriamente un nuevo mecanismo fotocatalítico para la activación del CO_2 .

4. En el sistema que se propuso, la barrera energética para la ruta propuesta, no es la de la activación del CO_2 como se había pensado anteriormente, sino la de la transformación del ácido fórmico en formaldehído.

5. La energía de adsorción del formaldehído disminuye, lo que podría atribuirse a una fácil extracción de la superficie de la hematita.

6. Como paso final de la reacción propuesta, se demostró teóricamente la conversión de formaldehído a metanol.

7. El metanol presentó la energía de adsorción teórica más débil (-0.674 eV), lo que puede evidenciar una extracción fácil del semiconductor.

8. La metodología implementada en este trabajo puede utilizarse

para adaptar nuevos materiales en el desarrollo de la reacción y diseñar las condiciones experimentales para mejorar la producción de combustibles con energía solar.

9. Por otro lado, con base en el potencial redox calculado para la tenorita, muy probablemente la tenorita actúe como un fotocatalizador selectivo principalmente hacia el metano.

10. La tenorita muestra un band gap muy bajo, si las moléculas presentan una adsorción química en la superficie de la tenorita, la luz visible puede ser suficiente para realizar la fotocatálisis.

11. La función de trabajo de la tenorita resulta un poco alta (4.81 eV) comparada con la de la hematita (4.02 eV) [1], si las moléculas no se encuentran suficientemente cerca de la superficie, se necesitará mayor energía que la visible para extraer un electrón de la superficie y pueda reducir alguna molécula.

Bibliografía

- [1] O. Castro-Ocampo, Christian A. Celaya, L. González-Reyes, I. Hernández-Pérez, V. Garibay-Febles, Oscar A. Jaramillo-Quintero, Hugo A. Lara-García, Jesús Muñiz, R. Suárez-Parra, «Understanding hydroxyl radicals addition to CO₂ on α -Fe₂O₃(1 1 0) surface photocatalyst for organic compounds production», *Fuel*, vol. 310, pág. 122 465, 2022.
- [2] Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata y S. Suzuki, «Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at copper electrode in aqueous hydrogencarbonate solution», *Chemistry Letters - CHEM LETT*, vol. 15, págs. 897-898, jun. de 1986. DOI: 10.1246/cl.1986.897.
- [3] S.-G. Sun y Z.-Y. Zhou, «Surface processes and kinetics of CO₂ reduction on Pt(100) electrodes of different surface structure in sulfuric acid solutions», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, págs. 3277-3283, 16 2001.
- [4] G. Guan, T. Kida, T. Ma, K. Kimura, E. Abe y A. Yoshida, «Reduction of aqueous CO₂ at ambient temperature using zero-valent iron-based composites», *Green Chem.*, vol. 5, págs. 630-634, 5 2003.
- [5] D. J. Pearce y D. Pletcher, «A study of the mechanism for the electrocatalysis of carbon dioxide reduction by nickel and cobalt square planar complexes in solution», *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 197, n.º 1, págs. 317-330, 1986, ISSN: 0022-0728. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(86\)80157-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(86)80157-7). dirección: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022072886801577>.
- [6] T. Ohmori, A. Nakayama, H. Mametsuka y E. Suzuki, «Influence of sputtering parameters on electrochemical CO₂ reduction in sputtered Au electrode», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 514, n.º 1, págs. 51-55, 2001, ISSN: 1572-6657. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00624-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00624-6). dirección: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072801006246>.
- [7] C. Matranga, C. Wang, R. Thompson y J. Baltrus, «Visible light photoreduction of CO₂ using CdSe/Pt/TiO₂ heterostructured catalysts», en *APS Meeting Abstracts*, mar. de 2010, T14.001, T14.001.
- [8] T.-F. Yeh, J. Cihlář, C.-Y. Chang, C. Cheng y H. Teng, «Roles of graphene oxide in photocatalytic water splitting», *Materials Today*, vol. 16, n.º 3, págs. 78-84, 2013, ISSN: 1369-7021.

- [9] C. A. Celaya, C. Delesma, P. Valadés-Pelayo et al., «Exploring the potential of graphene oxide as a functional material to produce hydrocarbons via photocatalysis: Theory meets experiment», *Fuel*, vol. 271, pág. 117-166, 2020, ISSN: 0016-2361.
- [10] M. Ashley, C. Magiera, P. Ramidi et al., «Nanomaterials and processes for carbon capture and conversion into useful by-products for a sustainable energy future», *Greenhouse Gases: Science and Technology*, vol. 2, n.º 6, págs. 419-444, dic. de 2012.
- [11] M. Méndez-Galván, C. A. Celaya, O. A. Jaramillo-Quintero, J. Muñiz, G. Díaz y H. A. Lara-García, «Tuning the band gap of M-doped titanate nanotubes (M = Fe, Co, Ni, and Cu): an experimental and theoretical study», *Nanoscale Adv.*, vol. 3, págs. 1382-1391, 5 2021.
- [12] D. G. Araiza, D. G. Arcos, A. Gómez-Cortés y G. Díaz, «Dry reforming of methane over Pt-Ni/CeO₂ catalysts: Effect of the metal composition on the stability», *Catalysis Today*, vol. 360, págs. 46-54, 2021, Special Contributions to Symposium F3 of XXVII IMRC-2018, ISSN: 0920-5861.
- [13] D. G. Araiza, F. González-Vigi, A. Gómez-Cortés, J. Arenas-Alatorre y G. Díaz, «Pt-based Catalysts in the Dry Reforming of Methane: Effect of Support and Metal Precursor on the Catalytic Stability», *Journal of the Mexican Chemical Society*, vol. 65, págs. 1-19, 2021, ISSN: 2594-0317.
- [14] W. Fan, Q. Zhang e Y. Wang, «Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H₂ production and CO₂ conversion», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, págs. 2632-2649, 8 2013.
- [15] S. Guo, G. Zhang, Y. Guo y J. C. Yu, «Graphene oxide-Fe₂O₃ hybrid material as highly efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic contaminants», *Carbon*, vol. 60, págs. 437-444, 2013, ISSN: 0008 - 6223.
- [16] L. Liu e Y. Li, «Understanding the Reaction Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂-Based Photocatalysts: A Review», *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 14, n.º 2, págs. 453-469, 2014.
- [17] D.-H. Lim, J. H. Jo, D. Y. Shin, J. Wilcox, H. C. Ham y S. W. Nam, «Carbon dioxide conversion into hydrocarbon fuels on defective graphene-supported Cu nanoparticles from first principles», *Nanoscale*, vol. 6, págs. 5087-5092, 10 2014.
- [18] M. Ocampo-Gaspar, C. F. Cano-Guzmán, L. F. Payan-Martínez et al., «Sizing the Fenton's catalyst», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 353, págs. 527-535, 2018, ISSN: 1010-6030.
- [19] M. Mishra y D.-M. Chun, « α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review», *Applied Catalysis A: General*, vol. 498, págs. 126-141, 2015, ISSN: 0926-860X.
- [20] K. Sivula, F. Le Formal y M. Grätzel, «Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes», *ChemSusChem*, vol. 4, n.º 4, págs. 432-449, 2011.

- [21] Z. Jiang, W. Wan, H. Li, S. Yuan, H. Zhao y P. K. Wong, «A Hierarchical Z-Scheme $\alpha - Fe_2O_3/g - C_3N_4$ Hybrid for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction», *Advanced Materials*, vol. 30, n.º 10, pág. 1706108, 2018.
- [22] H. Guo, M. Chen, Q. Zhong, Y. Wang, W. Ma y J. Ding, «Synthesis of Z-scheme $\alpha - Fe_2O_3/g - C_3N_4$ composite with enhanced visible-light photocatalytic reduction of CO₂ to CH₃OH», *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 33, págs. 233-241, 2019, ISSN: 2212-9820.
- [23] A. A. Peterson, F. Abild-Pedersen, F. Studt, J. Rossmeisl y J. K. Nørskov, «How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide into hydrocarbon fuels», *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, págs. 1311-1315, 9 2010.
- [24] J. K. Stolarczyk, S. Bhattacharyya, L. Polavarapu y J. Feldmann, «Challenges and Prospects in Solar Water Splitting and CO₂ Reduction with Inorganic and Hybrid Nanostructures», *ACS Catalysis*, vol. 8, n.º 4, págs. 3602-3635, 2018.
- [25] J. J. Tang y B. Liu, «Reactivity of the Fe₂O₃(0001) Surface for Methane Oxidation: A GGA + U Study», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, n.º 12, págs. 6642-6650, 2016.
- [26] M.-T. Nguyen, N. Seriani y R. Gebauer, «Water adsorption and dissociation on $\alpha - Fe_2O_3(0001)$: PBE+U calculations», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, n.º 19, pág. 194709, 2013.
- [27] Y. Ji e Y. Luo, «New Mechanism for Photocatalytic Reduction of CO₂ on the Anatase TiO₂(101) Surface: The Essential Role of Oxygen Vacancy», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, n.º 49, págs. 15896-15902, 2016.
- [28] X. Huang, S. K. Ramadugu y S. E. Mason, «Surface-Specific DFT + U Approach Applied to $\alpha - Fe_2O_3(0001)$ », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, n.º 9, págs. 4919-4930, 2016.
- [29] K. Ulman, M.-T. Nguyen, N. Seriani y R. Gebauer, «Passivation of surface states of $\alpha - Fe_2O_3(0001)$ surface by deposition of Ga₂O₃ overlayers: A density functional theory study», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 144, n.º 9, pág. 094701, 2016.
- [30] S. Piccinin, «The band structure and optical absorption of hematite ($\alpha - Fe_2O_3$): a first-principles GW-BSE study», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, págs. 2957-2967, 6 2019.
- [31] C. Xia, Y. Jia, M. Tao y Q. Zhang, «Tuning the band gap of hematite $\alpha - Fe_2O_3$ by sulfur doping», *Physics Letters A*, vol. 377, n.º 31, págs. 1943-1947, 2013, ISSN: 0375-9601.
- [32] S. Bandaru, G. Saranya, W. W. Liu y N. J. English, «First-principles studies on $\alpha - Fe_2O_3$ surface slabs and mechanistic elucidation of a $g - C_3N_4/\alpha - Fe_2O_3$ heterojunction», *Catal. Sci. Technol.*, vol. 10, págs. 1376-1384, 5 2020.

- [33] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys y A. P. Sutton, «Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study», *Phys. Rev. B*, vol. 57, págs. 1505-1509, 3 ene. de 1998.
- [34] B. Himmetoglu, R. M. Wentzcovitch y M. Cococcioni, «First-principles study of electronic and structural properties of CuO», *Phys. Rev. B*, vol. 84, pág. 115 108, 11 sep. de 2011.
- [35] A. Mahmoud y C. Dupont, «Enhancing α -Fe₂O₃(0 0 0 1) surfaces reactivity through lattice-strain control», *Applied Surface Science*, vol. 534, pág. 147 605, 2020, ISSN: 0169-4332.
- [36] O. Neufeld y M. C. Toroker, «Platinum-Doped α -Fe₂O₃ for Enhanced Water Splitting Efficiency: A DFT+U Study», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n.º 11, págs. 5836-5847, 2015.
- [37] P. Shao, Z. Ren, J. Tian et al., «Silica hydrogel-mediated dissolution-recrystallization strategy for synthesis of ultrathin α -Fe₂O₃ nanosheets with highly exposed (110) facets: A superior photocatalyst for degradation of bisphenol S», *Chemical Engineering Journal*, vol. 323, págs. 64-73, 2017.
- [38] C. Hitam y A. Jalil, «A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants», *Journal of Environmental Management*, vol. 258, pág. 110 050, 2020.
- [39] I. Mimouni, A. Bouziani, Y. Naciri, M. Boujnah, M. A. El Belghiti y M. El Azzouzi, «Effect of heat treatment on the photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ nanoparticles: towards diclofenac elimination», *Environmental Science and Pollution Research*, 0 2021.
- [40] J. Liu, B. Wang, Z. Li et al., «Photo-Fenton reaction and H₂O₂ enhanced photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ nanoparticles obtained by a simple decomposition route», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 771, págs. 398-405, 2019.
- [41] Tsedenbal, Bulgan and Hussain, Imad and Anwar, M. S and Koo, Bon Heun, «Morphological, Magnetic and Optical Properties of α -Fe₂O₃ Nanoflowers», *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 18, págs. 6127-6132, 2018.
- [42] Z. Zhang, M. F. Hossain y T. Takahashi, «Fabrication of shape-controlled α -Fe₂O₃ nanostructures by sonoelectrochemical anodization for visible light photocatalytic application», *Materials Letters*, vol. 64, n.º 3, págs. 435-438, 2010.
- [43] M. Mishra y D.-M. Chun, « α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review», *Applied Catalysis A: General*, vol. 498, págs. 126-141, 2015.
- [44] A. M. Mansour, «Photocatalytic degradation of methylene blue with hematite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of fluoroquinolones oxalato-iron(iii) complexes», *RSC Adv.*, vol. 5, págs. 62 052-62 061, 76 2015.

- [45] A. S. Ali, I. Khan, B. Zhang et al., «Photo-Fenton degradation of methylene blue using hematite-enriched slag under visible light», *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 325, págs. 537-549, 2020.
- [46] P. Verlicchi, M. Al Aukidy y E. Zambello, «Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review», *Science of The Total Environment*, vol. 429, págs. 123-155, 2012.
- [47] M. Le, M. Ren, Z. Zhang, P. T. Sprunger, R. L. Kurtz y J. C. Flake, «Electrochemical Reduction of CO₂ to CH₃OH at Copper Oxide Surfaces», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, n.º 5, E45, mar. de 2011.
- [48] J. Li, L. Liu, Y. Yu, Y. Tang, H. Li y F. Du, «Preparation of highly photocatalytic active nano-size TiO₂-Cu₂O particle composites with a novel electrochemical method», *Electrochemistry Communications*, vol. 6, n.º 9, págs. 940-943, 2004, ISSN: 1388-2481.
- [49] M. A. Rafea y N. Roushdy, «Determination of the optical band gap for amorphous and nanocrystalline copper oxide thin films prepared by SILAR technique», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, n.º 1, pág. 015 413, dic. de 2008.
- [50] F. Ahmad, M. K. Agusta y H. K. Dipojono, «Electronic and Optical Properties of CuO Based on DFT + U and GW Approximation», *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 739, pág. 012 040, ago. de 2016.
- [51] D. Tahir y S. Tougaard, «Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂ O studied by electron spectroscopy», *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, n.º 17, pág. 175 002, abr. de 2012.
- [52] C. Ekuma, V. Anisimov, J. Moreno y M. Jarrell, «Electronic structure and spectra of CuO», *The European Physical Journal B*, vol. 87, n.º 23, ene. de 2014.
- [53] P. Hohenberg y W. Kohn, «Inhomogeneous Electron Gas», *Phys. Rev.*, vol. 136, B864-B871, 3B nov. de 1964. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864. dirección: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [54] W. Kohn y L. J. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects», *Phys. Rev.*, vol. 140, A1133-A1138, 4A nov. de 1965. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133. dirección: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [55] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, págs. 3865-3868, 18 oct. de 1996. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. dirección: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [56] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, págs. 3865-3868, 18 oct. de 1996. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. dirección: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

- [57] M. Cococcioni y S. de Gironcoli, «Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method», *Phys. Rev. B*, vol. 71, pág. 035 105, 3 ene. de 2005. DOI: 10 . 1103 / PhysRevB . 71 . 035105. dirección: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.035105>.
- [58] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. De Vita y M. C. Payne, «Thermal Contraction and Disordering of the Al(110) Surface», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, págs. 3296-3299, 16 abr. de 1999. DOI: 10 . 1103 / PhysRevLett . 82 . 3296. dirección: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.3296>.
- [59] K. Wildberger, P. Lang, R. Zeller y P. H. Dederichs, «Fermi-Dirac distribution in ab initio Green's-function calculations», *Phys. Rev. B*, vol. 52, págs. 11 502-11 508, 15 oct. de 1995. DOI: 10 . 1103 / PhysRevB . 52 . 11502. dirección: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.11502>.
- [60] P. E. Blöchl, O. Jepsen y O. K. Andersen, «Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations», *Phys. Rev. B*, vol. 49, págs. 16 223-16 233, 23 jun. de 1994. DOI: 10 . 1103 / PhysRevB . 49 . 16223. dirección: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.16223>.
- [61] D. Sheppard y G. Henkelman, «Paths to which the nudged elastic band converges», *Journal of Computational Chemistry*, vol. 32, n.º 8, págs. 1769-1771, 2011.
- [62] D. Sheppard, P. Xiao, W. Chemelewski, D. D. Johnson y G. Henkelman, «A generalized solid-state nudged elastic band method», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 136, n.º 7, pág. 074 103, 2012. DOI: 10 . 1063 / 1 . 3684549.
- [63] D. Sheppard, R. Terrell y G. Henkelman, «Optimization methods for finding minimum energy paths», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, n.º 13, pág. 134 106, 2008. DOI: 10 . 1063 / 1 . 2841941.
- [64] W. E, W. Ren y E. Vanden-Eijnden, «Simplified and improved string method for computing the minimum energy paths in barrier-crossing events», English (US), *Journal of Chemical Physics*, vol. 126, n.º 16, 2007, ISSN: 0021-9606.
- [65] W. E, W. Ren y E. Vanden-Eijnden, «String method for the study of rare events», *Phys. Rev. B*, vol. 66, pág. 052 301, 5 ago. de 2002.
- [66] W. E, W. Ren y E. Vanden-Eijnden, «Simplified and improved string method for computing the minimum energy paths in barrier-crossing events», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, n.º 16, pág. 164 103, 2007.
- [67] G. Henkelman, B. P. Uberuaga y H. Jónsson, «A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, n.º 22, págs. 9901-9904, 2000. DOI: 10 . 1063 / 1 . 1329672. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1329672>. dirección: <https://doi.org/10.1063/1.1329672>.
- [68] L. Bengtsson, «Dipole correction for surface supercell calculations», *Phys. Rev. B*, vol. 59, págs. 12 301-12 304, 19 mayo de 1999.

- [69] H. J. H. Fenton, «LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron», *J. Chem. Soc., Trans.*, vol. 65, págs. 899-910, 0 1894. DOI: 10.1039/CT8946500899. dirección: <http://dx.doi.org/10.1039/CT8946500899>.
- [70] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al., «Advanced capabilities for materials modelling with QUANTUM ESPRESSO», *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, n.º 46, pág. 465 901, 2017.
- [71] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, págs. 3865-3868, 1996.
- [72] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, págs. 1396-1396, 1997.
- [73] V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke et al., «Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals», *Computer Physics Communications*, vol. 180, n.º 11, págs. 2175-2196, 2009, ISSN: 0010-4655.
- [74] A. Tkatchenko y M. Scheffler, «Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, pág. 073 005, 7 feb. de 2009.
- [75] V. Havu, V. Blum, P. Havu y M. Scheffler, «Efficient $O(N)$ integration for all-electron electronic structure calculation using numeric basis functions», *Journal of Computational Physics*, vol. 228, n.º 22, págs. 8367-8379, 2009, ISSN: 0021-9991.
- [76] H. J. Monkhorst y J. D. Pack, «Special points for Brillouin-zone integrations», *Phys. Rev. B*, vol. 13, págs. 5188-5192, 12 jun. de 1976.
- [77] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends et al., «Chemistry with ADF», *Journal of Computational Chemistry*, vol. 22, n.º 9, págs. 931-967, 2001.
- [78] E. van Lenthe, J. G. Snijders y E. J. Baerends, «The zero-order regular approximation for relativistic effects: The effect of spin-orbit coupling in closed shell molecules», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, n.º 15, págs. 6505-6516, 1996.
- [79] G. Henkelman, B. P. Uberuaga y H. Jónsson, «A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, n.º 22, págs. 9901-9904, 2000.
- [80] R. Zhang, B. Wang, L. Ling, H. Liu y W. Huang, «Adsorption and dissociation of H_2 on the $Cu_2O(111)$ surface: A density functional theory study», *Applied Surface Science*, vol. 257, n.º 4, págs. 1175-1180, 2010, ISSN: 0169-4332.
- [81] J. Song, X. Niu, L. Ling y B. Wang, «A density functional theory study on the interaction mechanism between H_2S and the $\alpha-Fe_2O_3(0001)$ surface», *Fuel Processing Technology*, vol. 115, págs. 26-33, 2013, ISSN: 0378-3820.
- [82] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel y J. Hafner, «First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite», *Phys. Rev. B*, vol. 69, pág. 165 107, 16 abr. de 2004.

- [83] D. Vanderbilt, «Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism», *Phys. Rev. B*, vol. 41, págs. 7892-7895, 11 abr. de 1990.
- [84] I. V. Solovyev, P. H. Dederichs y V. I. Anisimov, «Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb», *Phys. Rev. B*, vol. 50, págs. 16 861-16 871, 23 dic. de 1994.
- [85] A. Kiejna y T. Pabisiak, «Surface properties of clean and Au or Pd covered hematite (α -Fe₂O₃) (0001)», *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, n.º 9, pág. 095 003, ene. de 2012. DOI: 10 . 1088 / 0953 - 8984 / 24 / 9 / 095003. dirección: [https : / / doi . org / 10 . 1088 % 2F0953 - 8984 % 2F24%2F9%2F095003](https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F24%2F9%2F095003).
- [86] iao, Peilin and Carter, Emily A., «Testing variations of the GW approximation on strongly correlated transition metal oxides: hematite (α -Fe₂O₃) as a benchmark», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, págs. 15 189-15 199, 33 2011.
- [87] C. Cao, S. Hill y H.-P. Cheng, «Strongly Correlated Electrons in the [Ni(hmp)(ROH)X]₄ Single Molecule Magnet: A DFT+U Study», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, pág. 167 206, 16 abr. de 2008.
- [88] G. Mattioli, P. Alippi, F. Filippone, R. Caminiti y A. Amore Bonapasta, «Deep versus Shallow Behavior of Intrinsic Defects in Rutile and Anatase TiO₂ Polymorphs», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, n.º 49, págs. 21 694-21 704, 2010.
- [89] G. Mattioli, P. Giannozzi, A. Amore Bonapasta y L. Guidoni, «Reaction Pathways for Oxygen Evolution Promoted by Cobalt Catalyst», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n.º 41, págs. 15 353-15 363, 2013.
- [90] S. Lany y A. Zunger, «Generalized Koopmans density functional calculations reveal the deep acceptor state of N_O in ZnO», *Phys. Rev. B*, vol. 81, pág. 205 209, 20 mayo de 2010.
- [91] B. J. Morgan y G. W. Watson, «Polaronic trapping of electrons and holes by native defects in anatase TiO₂», *Phys. Rev. B*, vol. 80, pág. 233 102, 23 dic. de 2009.
- [92] M. L. Knotek y P. J. Feibelman, «Ion Desorption by Core-Hole Auger Decay», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 40, págs. 964-967, 14 abr. de 1978.
- [93] X. Huang, S. K. Ramadugu y S. E. Mason, «Surface-Specific DFT + U Approach Applied to α -Fe₂O₃(0001)», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, n.º 9, págs. 4919-4930, 2016.
- [94] S. Kajita, T. Nakayama y J. Yamauchi, «Density functional calculation of work function using charged slab systems», *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 29, págs. 120-123, ene. de 2006.
- [95] D. K. Kanan y E. A. Carter, «Band Gap Engineering of MnO via ZnO Alloying: A Potential New Visible-Light Photocatalyst», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n.º 18, págs. 9876-9887, 2012.

- [96] F. Opoku, K. K. Govender, C. G. C. E. van Sittert y P. P. Govender, «Insights into the photocatalytic mechanism of mediator-free direct Z-scheme g-C₃N₄/Bi₂MoO₆(010) and g-C₃N₄/Bi₂WO₆(010) heterostructures: A hybrid density functional theory study», *Applied Surface Science*, vol. 427, págs. 487-498, 2018, ISSN: 0169-4332.
- [97] M. Yu y D. R. Trinkle, «Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, n.º 6, pág. 064111, 2011.
- [98] W. Tang, E. Sanville y G. Henkelman, «A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias», *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, n.º 8, pág. 084204, ene. de 2009.
- [99] G. Henkelman, A. Arnaldsson y H. Jónsson, «A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density», *Computational Materials Science*, vol. 36, n.º 3, págs. 354-360, 2006, ISSN: 0927-0256.
- [100] K. Momma y F. Izumi, «VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data», *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, n.º 6, págs. 1272-1276, dic. de 2011. DOI: 10.1107/S0021889811038970.
- [101] M. Gajdo š, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller y F. Bechstedt, «Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology», *Phys. Rev. B*, vol. 73, pág. 045112, 4 ene. de 2006.
- [102] D. B. Melrose y R. J. Stoneham, «Generalised Kramers-Kronig formula for spatially dispersive media», *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 10, n.º 1, págs. L17-L20, ene. de 1977.
- [103] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale et al., «The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation», *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, n.º 11, págs. 2745-2779, mar. de 2002.
- [104] W. E, W. Ren y E. Vanden-Eijnden, «String method for the study of rare events», *Phys. Rev. B*, vol. 66, pág. 052301, 5 ago. de 2002.
- [105] W. E, W. Ren y E. Vanden-Eijnden, «Simplified and improved string method for computing the minimum energy paths in barrier-crossing events», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, n.º 16, pág. 164103, 2007.
- [106] G. Henkelman, B. P. Uberuaga y H. Jónsson, «A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, n.º 22, págs. 9901-9904, 2000.
- [107] C. Motta, F. El-Mellouhi y S. Sanvito, «Exploring the cation dynamics in lead-bromide hybrid perovskites», *Phys. Rev. B*, vol. 93, pág. 235412, 23 jun. de 2016.

- [108] C. Delesma, R. Castillo, P. Sevilla-Camacho, P. Sebastian y J. Muñiz, «Density Functional study on the transesterification of triacetin assisted by cooperative weak interactions via a gold heterogeneous catalyst: Insights into biodiesel production mechanisms», *Fuel*, vol. 202, págs. 98-108, 2017, ISSN: 0016-2361.
- [109] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys y A. P. Sutton, «Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study», *Phys. Rev. B*, vol. 57, págs. 1505-1509, 3 ene. de 1998.
- [110] J. Zaanen, G. A. Sawatzky y J. W. Allen, «Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, págs. 418-421, 4 jul. de 1985.
- [111] M. Catti, G. Valerio y R. Dovesi, «Theoretical study of electronic, magnetic, and structural properties of α -Fe₂O₃ (hematite)», *Phys. Rev. B*, vol. 51, págs. 7441-7450, 12 mar. de 1995.
- [112] S. Piccinin, «The band structure and optical absorption of hematite (α -Fe₂O₃): a first-principles GW-BSE study», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, págs. 2957-2967, 6 2019.
- [113] C. Adamo y V. Barone, «Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, n.º 13, págs. 6158-6170, 1999.
- [114] G. Onida, L. Reining y A. Rubio, «Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches», *Rev. Mod. Phys.*, vol. 74, págs. 601-659, 2 jun. de 2002.
- [115] R. F. W. Bader, «Atoms in molecules», *Accounts of Chemical Research*, vol. 18, n.º 1, págs. 9-15, 1985.
- [116] A. M. Burow y M. Sierka, «Linear Scaling Hierarchical Integration Scheme for the Exchange-Correlation Term in Molecular and Periodic Systems», *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 7, n.º 10, págs. 3097-3104, 2011, PMID: 26598153. DOI: 10.1021/ct200412r. eprint: <https://doi.org/10.1021/ct200412r>.
- [117] M. Falk y E. Whalley, «Infrared Spectra of Methanol and Deuterated Methanols in Gas, Liquid, and Solid Phases», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 34, n.º 5, págs. 1554-1568, 1961.
- [118] D. Chapman, «48. The infrared spectra of liquid and solid formic acid», *J. Chem. Soc.*, págs. 225-229, 0 1956.

Apéndice A

Introducción a la mecánica cuántica

A.0.1. Eigenfunciones y eigenvalores

También llamadas funciones propias y valores propios respectivamente, son estructuras matemáticas que, en ciertos casos, cuando un operador actúa sobre una función, la salida es la misma función multiplicada por una constante. Estas funciones son llamadas eigenfunciones del operador. Así, de manera formal podemos decir que una función $f \in \mathbb{C}$ es una eigenfunción de un operador Ω si se satisface la ecuación de la forma:

$$\Omega f = \omega f \quad (\text{A.1})$$

Donde ω es una constante y tal ecuación es llamada ecuación de eigenvalores.

A.0.2. Operadores Hermitianos

Un operador es Hermitiano si satisface la siguiente relación:

$$\int f_m^* \Omega f_n d\tau = \left[\int f_n^* \Omega f_m d\tau \right]^* \quad (\text{A.2})$$

y una forma alternativa es:

$$\int f_m^* \Omega f_n d\tau = \int (\Omega f_m)^* f_n d\tau \quad (\text{2.2a})$$

La hermiticidad de los operadores asegura que sus eigenvalores son reales. Además también se asegura que las eigenfunciones que

corresponden a diferentes eigenvalores de un operador hermitiano sean ortogonales.

A.0.3. Postulados de la mecánica cuántica

A continuación se mostrarán los postulados que servirán como base para el trabajo que se va a desarrollar.

Postulado 1

El estado de un sistema está completamente descrito por una función $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n, t)$, donde r_1, r_2, \dots, r_n son las coordenadas espaciales de las n -partículas que constituyen el sistema y t es el tiempo, que se considera un parámetro variable común para todo el sistema.

Postulado 2

Los observables son representados por operadores hermitianos elegidos para que satisfagan las relaciones de conmutación

$$[q, p_q] = i\hbar\delta_{qq'} \quad [q, q'] = 0 \quad [p_q, p_{q'}] = 0 \quad (\text{A.3})$$

A.0.4. La ecuación de Schrödinger

Erwin Schrödinger desarrolló un modelo matemático que es capaz de brindar toda la información de un sistema, que seamos capaces de extraer a partir de su solución.

Dicho modelo es conocido como la ecuación Schrödinger, que tiene la forma A.4.

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (\text{A.4})$$

El operador H en la ecuación de Schrödinger es el operador hamiltoniano que variará de acuerdo al sistema, ya que es el operador correspondiente al total de la energía (sumatoria de la energía cinética y la energía potencial). Por ejemplo, usando la expresión A.5 obtenemos la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo A.6

en una dimensión (x), con una energía potencial independiente del tiempo para una sola partícula.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (\text{A.5})$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi \quad (\text{A.6})$$

La ecuación A.6 con frecuencia se puede separar en dos ecuaciones en función del tiempo y espacio respectivamente. Dicha separación es posible cuando el término de la energía potencial es independiente del tiempo (t) o del espacio (x). Ecuaciones de la forma de A.6 se pueden resolver por el método de separación de variables, donde la solución toma la forma propuesta:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\theta(t)$$

Después de algunas manipulaciones de la ecuación A.6, suponiendo una energía potencial independiente del tiempo y con una solución de la forma propuesta obtenemos:

$$\Psi(x, t) = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \\ i\hbar \frac{d\theta}{dt} = E\theta \end{cases}$$

Así, la segunda de estas ecuaciones tiene la solución:

$$\theta \propto e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{A.7})$$

Por lo que la función de onda completa tiene la forma:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{A.8})$$

De esta manera se fuerza a la función independiente del tiempo a que satisfaga su propia ecuación, la cual puede ser escrita de la forma:

$$H\psi = E\psi$$

La ecuación anterior es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, sobre la cuál la mayoría de cálculos están basados, ya que como en nuestro caso, solamente interesa la dependencia espacial de la función de onda.

Al resolver la ecuación de onda independiente del tiempo, nos enfrentamos a un problema de valores propios (eigenvalores), donde el operador Hamiltoniano es hermitiano y la función ψ bajo la condición de normalización por lo que dichos valores propios son reales y son los valores de las distintas energías del sistema.

Por otro lado, la ecuación de onda en sí misma, no tiene hasta el momento algún significado físico, sin embargo, al trabajar con un sistema de coordenadas esféricas, con r , θ y ϕ como variables, las soluciones de enlace (con la energía E negativa) son llamados orbitales y pueden ser clasificados en términos de los tres números cuánticos n , ℓ y m , correspondientes a las tres variables r , θ y ϕ . Estas soluciones surgen de las condiciones frontera de la ecuación de onda. Además el cuadrado de la función de onda (normalizada) se puede interpretar como la función de probabilidad de encontrar a la partícula en cierto espacio.

A.0.5. La ecuación de Schrödinger multielectrónica

Utilizando los postulados anteriores en sistemas de varias partículas, el Hamiltoniano molecular se expresa de la siguiente manera:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{A.9})$$

Donde los índices α y β se refieren a los núcleos. Los índices i, j se refieren a los electrones.

El primer término es el operador para la energía cinética de los núcleos, el segundo término es el operador para la energía cinética de los electrones, el tercer término es la repulsión entre núcleos, el cuarto término es la energía de atracción núcleo-electrón y el último término es la repulsión electrónica (repulsión electrón-electrón) y que más adelante veremos que se descompone en una componente clásica (contribución coulombica) y una componente cuántica (efecto cuántico del principio de exclusión de Pauli). Esta última, es la conocida como integral de intercambio.

A.0.6. Aproximación de Born-Oppenheimer

El problema con la teoría anterior, es que la ecuación de onda tiene una gran limitante, ya que si bien esta puede resolverse analíticamente para el átomo de Hidrógeno, para la molécula incluso más simple, Hidrógeno H_2^+ , consiste de tres partículas, nos enfrentamos a una gran complejidad, siendo prácticamente imposible darle solución de manera analítica.

Para eludir esta dificultad, haremos uso de la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual considera a los núcleos mucho más pesados que los electrones ($m_\alpha \gg m_e$), por lo que los núcleos se mueven mucho más despacio en comparación con los electrones. De esta manera, se considera a los núcleos fijos ya que debido a la diferencia de masas, los electrones responden instantáneamente al desplazamiento del núcleo. Es así entonces que se simplifica la ecuación A.9 ya que en lugar de resolver la ecuación para todas las partículas simultáneamente, se desprecia el término de energía cinética para los núcleos y se resuelve la ecuación de Schrödinger electrónica en un potencial eléctrico estático que se origina de los núcleos con un arreglo particular. Dicho potencial es conocido como el potencial externo.

Omitiendo el término de la energía cinética de los núcleos, la ecuación de Schrödinger queda de la forma:

$$(H_{el} + V_{NN})\Psi_{el} = \xi\Psi_{el} \quad (\text{A.10})$$

Donde el hamiltoniano puramente electrónico toma la forma:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{A.11})$$

Separando a la repulsión núcleo-núcleo:

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (\text{A.12})$$

Considerando la distancia $r_{\alpha\beta}$ constante.

De esta manera, ξ en A.10 es la suma de la energía electrónica y la repulsión internuclear. Además, las variables de la ecuación de Schrödinger son las coordenadas electrónicas y V_{NN} es independiente de esas coordenadas, V_{NN} se puede considerar constante. Quedando A.10 como una ecuación puramente electrónica:

$$H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (\text{A.13})$$

Con E_{el} como la energía puramente electrónica que se relaciona con ξ de la siguiente forma:

$$\xi = E_{el} + V_{NN} \quad (\text{A.14})$$

Apéndice B

Química computacional

B.0.1. Ecuaciones de Hartree-Fock y su método de campo auto-consistente

En esta sección se comienza una introducción a métodos computacionales que se utilizan para resolver la ecuación de Schrödinger para electrones en moléculas. Se establecerán las ecuaciones utilizadas y se describirán algunas aproximaciones que hacen factibles los cálculos computacionales.

La primera aproximación es la aproximación de Born-Oppenheimer (vista en la sección anterior) donde nos enfocaremos en la solución de la ecuación electrónica de Schrödinger que toma la forma:

$$H\psi(r; R) = E(R)\psi(r; R) \quad (\text{B.1})$$

Para un conjunto de posiciones fijas \mathbf{R} de los núcleos. La función de onda electrónica ψ depende de las coordenadas electrónicas \mathbf{r} y paraméricamente de \mathbf{R} . $E(\mathbf{R})$ es la energía electrónica y el hamiltoniano queda:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 - j_0 \sum_i^n \sum_\alpha^N \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} j_0 \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{B.2})$$

Es oportuno en este punto comentar que en cálculos de estructura molecular por convención no se incluye el término de repulsión nucleo-nucleo en H , sino que se agrega como un término clásico al final del cálculo.

Otra consideración a tomar en cuenta es que en la mayoría de los cálculos de estructura electrónica las ecuaciones y resultados son expresados en unidades atómicas, estas son una combinación de varias constantes universales. Siendo $j_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$, así, fijando $j_0 = 1$ y $\frac{\hbar^2}{m_e} = 1$, en unidades atómicas, las longitudes son expresadas en múltiplos de radios de Bohr a_0 , y las energías son expresadas en términos de energía de hartree, E_h .

Uno de los puntos de partida de varios métodos ab initio es el método conocido como campo autoconsistente o "self-consistent field", por lo que se introducirá en detalle a dicho método.

La principal complicación de los cálculos de estructura electrónica es la presencia del término de repulsión electrónica, la cual depende de la interacción electrón-electrón r_{ij} que es el que se da como tercer término en la ecuación B.2. Por lo que se hace una suposición de que la función de onda electrónica original, Ψ , tiene una forma similar a una función de onda ψ^0 obtenida si el término de repulsión electrónica fuera despreciado. Es decir, ψ^0 es una solución de:

$$H^0\psi^0 = E^0\psi^0; \quad H^0 = \sum_{i=1}^n h_i \quad (\text{B.3})$$

Donde h_i es un hamiltoniano hidrogenoide (hamiltoniano de un solo electrón) para el electrón i en el campo de un núcleo de carga Z_e . Esta ecuación de n-electrones puede ser separada en n-ecuaciones de un electrón, de esta manera podemos escribir ψ^0 como un producto de las n-ecuaciones de un electrón (orbitales) de la forma $\psi_m^0(r_i; R)$. Para simplificar la notación se denota el orbital ocupado por un electrón i con coordenada r_i y paramétricamente dependiendo del arreglo nuclear R, como $\psi_m^0(i)$. La solución de la ecuación de un solo electrón es:

$$h_i\psi_m^0(i) = E_m^0\psi_m^0(i) \quad (\text{B.4})$$

Con E_m como la energía de un electrón en el orbital molecular m en este modelo con independencia de la repulsión electrónica. Así, la función de onda general Ψ^0 es un producto de las funciones de onda de un electrón.

$$\Psi^0 = \psi_a^0(1)\psi_b^0(2)\dots\psi_z^0(n) \quad (\text{B.5})$$

La función de onda general Ψ^0 depende de todas las coordenadas electrónicas y también, paramétricamente, de la localización nuclear. La energía general E^0 es una suma de las energías de un electrón.

Ahora bien, se debe tomar en cuenta otras consideraciones para ajustar el modelo lo más apegado a la realidad, por lo que se debe tomar en cuenta el spin del electrón y el requerimiento de que la función de onda electrónica debe obedecer el principio de exclusión de Pauli. Se introduce entonces el concepto de spin-orbital, $\phi_m(i)$. Un spin-orbital es el producto de una función de onda del orbital y una función de spin, que puede ser denotado como $\phi_m(x_i; R)$, donde x_i representa la unión de las coordenadas de spin-espaciales del electrón i . Ahora para asegurar que el principio de Pauli se cumpla, se utiliza un determinante de Slater y se escribe la función de onda general de la forma:

$$\Psi^0(x; R) = (n!)^{-1/2} \det |\phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_z(n)| \quad (\text{B.6})$$

Siendo $\det | \phi_a(1)\phi_b(2)\dots\phi_z(n) |$ el determinante de Slater:

$$\Psi^0(1, 2, \dots, n) = \left(\frac{1}{n!} \right)^{1/2} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_b(1) & \dots & \phi_z(1) \\ \phi_a(2) & \phi_b(2) & \dots & \phi_z(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_a(n) & \phi_b(n) & \dots & \phi_z(n) \end{vmatrix} \quad (\text{B.7})$$

Los spin-orbitales ϕ_m , con $m = a, b, \dots, z$, son ortonormales y las etiquetas a, b, ... ahora incluyen el estado del spin así como el estado espacial.

Las ecuaciones de Hartree-Fock se obtienen al sustituir un determinante de Slater en la ecuación de Schrödinger, seguida por algunas transformaciones algebraicas. Estas ecuaciones son una alternativa a la de Schrödinger donde el Hamiltoniano es sustituido por el operador de Fock.

$$\mathbf{F}\Psi^0 = E\Psi^0 \quad (\text{B.8})$$

La diferencia entre el operador de Fock "F" y el Hamiltoniano original "H" es que el operador de Fock considera que los electrones mantienen una interacción promedio con todos los electrones del sistema, en lugar de considerar que los electrones interactúan uno a uno mediante un potencial coulombico como lo considera el operador "H". Es decir la teoría de Hartree-Fock radica en que cualquier electrón se mueve dentro de un potencial esférico promedio creado por el resto de los electrones y el núcleo, y que puede ser expresado como una sola carga centrada en el núcleo.

De esta manera, y teniendo lo anterior en cuenta, la función de onda de Schrödinger puede ser escrita como un producto de spín-orbitales antisimétricos ϕ_m (que conforman el determinante de Slater), y el método de Hartree-Fock consiste en encontrar los orbitales ϕ_m que minimizan la energía del sistema según la ecuación:

$$\mathbf{F}(1)\phi_m(1) = \epsilon_m\phi_m(1) \quad (\text{B.9})$$

Con ϵ_m como la energía del orbital 'm' para el electrón 1. Y el operador de Fock, **F**, definiéndose como:

$$\mathbf{F}(1) = h(1) + \sum_{m'}^{N/2} [2\mathbf{J}_{m'}(1) - \mathbf{K}_{m'}(1)] \quad (\text{B.10})$$

Este operador consiste de tres términos. El operador Hamiltoniano de un solo electrón:

$$h(1) = \frac{-1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (\text{B.11})$$

El operador de Coulomb que es definido de la siguiente manera:

$$\mathbf{J}_{m'}(1)\phi_m(1) = j_0 \int \phi_{m'}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_m(1)\phi_{m'}(2) d\tau_2 \quad (\text{B.12})$$

Y el operador de intercambio definido como sigue:

$$\mathbf{K}_{m'}(1)\phi_m(1) = j_0 \int \phi_{m'}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{m'}(1)\phi_m(2) d\tau_2 \quad (\text{B.13})$$

La suma en la ecuación B.10 es sobre los orbitales moleculares ocupados. El término dado por B.12 (operador de Coulomb) contempla

las interacciones de repulsión Coulómbica entre electrones y el operador de intercambio B.13 se origina del requerimiento de que la función de onda debe ser antisimétrica y representa las variaciones de la energía coulómbica que pueden ser atribuidas a los efectos de correlación de spin.

Las ecuaciones de HF deben ser resueltas en procesos iterativos ya que el operador de Fock depende de funciones propias que no son conocidas inicialmente

Para obtener la expresión de la energía de los orbitales se multiplica la ec. B.9 por $\phi_m^*(1)$ de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\phi_m^* \mathbf{F} \phi_m &= \phi_m^* \epsilon_m \phi_m \\ \langle \phi_m | \mathbf{F} | \phi_m \rangle &= \epsilon \\ \epsilon_m &= \int \phi_m^* \mathbf{F} \phi_m dv\end{aligned}$$

Finalmente, debido a que la suma de energías cuenta cada repulsión dos veces, se resta el término:

$$\sum_{i,j}^{N/2} [2\mathbf{J}_{mm'} - \mathbf{K}_{mm'}]$$

Lo que hizo factible el cálculo de orbitales moleculares ϕ_m es la expansión de estos como una combinación lineal de un conjunto de funciones base χ_o de un electrón.

$$\phi_m = \sum_{o=1}^{N_o} \mathbf{C}_{om} \chi_o \quad (\text{B.14})$$

Con los coeficientes \mathbf{C}_{om} desconocidos aún. De manera que al sustituir la expresión anterior en la ecuación B.9 tenemos:

$$\mathbf{F}(1) \sum_{o=1}^{N_o} \mathbf{C}_{om} \chi_o(1) = \epsilon_m \sum_{o=1}^{N_o} \mathbf{C}_{om} \chi_o(1) \quad (\text{B.15})$$

Multiplicando la ecuación anterior por $\chi_{o'}^*(1)$ e integrando sobre todo el espacio obtenemos:

$$\sum_{o=1}^{N_o} \mathbf{C}_{om} \int \chi_{o'}^*(1) \mathbf{F} \chi_o(1) d\tau_1 = \epsilon_m \sum_{o=1}^{N_o} \mathbf{C}_{om} \int \chi_{o'}^*(1) \chi_o(1) d\tau_1 \quad (\text{B.16})$$

La ecuación B.16 puede reescribirse de manera más compacta renombrando los términos de la siguiente manera:

$$\mathbf{S}_{o'o} = \int \chi_{o'}^*(1) \chi_o(1) d\tau_1 \quad (\text{B.17})$$

$$\mathbf{F}_{o'o} = \int \chi_{o'}^*(1) \mathbf{F}_1 \chi_o(1) d\tau_1 \quad (\text{B.18})$$

Siendo $\mathbf{S}_{o'o}$ la matriz de traslape y $\mathbf{F}_{o'o}$ la matriz Fock. Así, la ecuación B.16 se convierte en:

$$\sum_{o=1}^{N_o} \mathbf{F}_{o'o} \mathbf{C}_{om} = \epsilon_m \sum_{o=1}^{N_o} \mathbf{S}_{o'o} \mathbf{C}_{om} \quad (\text{B.19})$$

La ecuación anterior, puede escribirse y tratarse como un problema de eigenvalores:

$$\sum_{o=1}^{N_o} \mathbf{C}_{om} [\mathbf{F}_{o'o} - \epsilon_m \mathbf{S}_{o'o}] = 0 \quad (\text{B.20})$$

Las ecuaciones anteriores forman un conjunto de N_o ecuaciones simultaneas con N_o incógnitas \mathbf{C}_{om} que describen a los orbitales moleculares ϕ_m . Donde para obtener una solución no trivial, $\mathbf{C}_{om} \neq 0$, se debe cumplir:

$$\det [\mathbf{F}_{o'o} - \epsilon_m \mathbf{S}_{o'o}] = 0 \quad (\text{B.21})$$

Cuyas raíces proporcionan las energías ϵ_m de los orbitales. El objetivo del proceso iterativo SCF (self consistent field) es obtener un valor para las incógnitas \mathbf{C}_{om} , que no cambie después de dos iteraciones consecutivas más allá de un valor denominado parámetro de convergencia. El proceso iterativo se detalla en el siguiente diagrama.

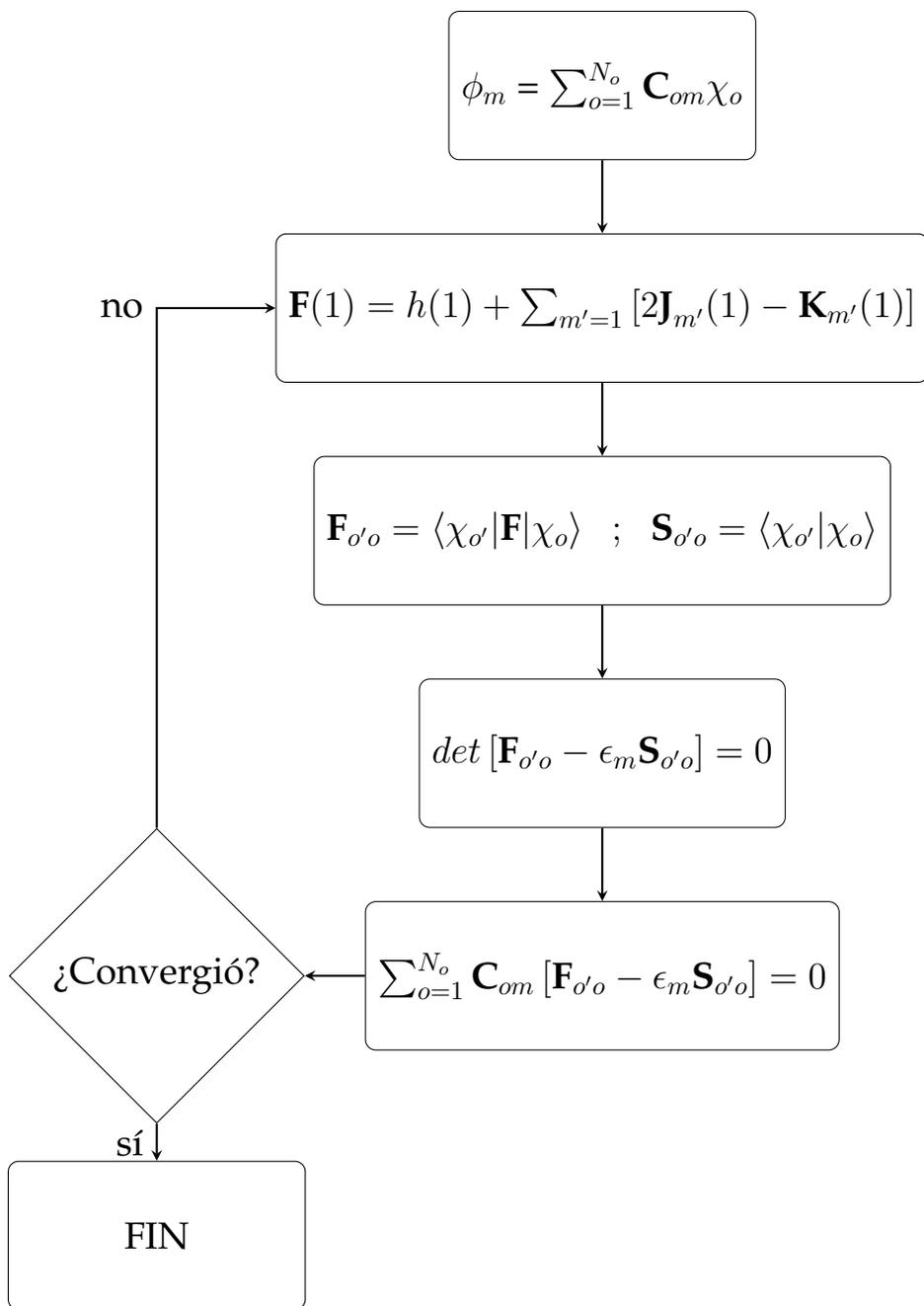


Diagrama B.1 Diagrama del método SCF de Hartree-Fock